CHEMICAL LABORATORY,
ST. THOMAS'S HOSPITAL
MEDICAL SCHOOL.

14.d.27.

20

P. 89

344

~~197~~

191

391

787

891

900

897

~~438~~

~~330~~

932

KING'S College LONDON

TOMMG QD28 REG

Library

REGNAULT, C. V.
LEHRBUCH DER CHEMIE
1850-51

201111457 8

KING'S COLLEGE LONDON

Digitized by the Internet Archive
in 2015

https://archive.org/details/b21308019_0001

Regnault's Chemie.

14. d. 27.

Lehrbuch der Chemie

für

Universitäten, Gymnasien, Real- und Gewerb-Schulen,
sowie für den Selbstunterricht

von

M. V. Regnault
Mitglied der Akademie der Wissenschaften.

Uebersetzt von Dr. Boedeker.

Dritter Theil.

Berlin.
Verlag von Duncker und Humblot.
1850.

8079.61
Tomm B

Inhalt.

Inhalt

des dritten Theils.

	Seite
Mechanische Vorbereitung der Erze	2
Waschen der Erze	3
Mahlen der Erze in Walzwerken	4
Theorie des Waschens der Erze in Setzsieben	6
Stoßsiebe	9
Pochwerke	12
Waschen der Schliche	14
Schlämmgraben	14
Liegende Heerde	15
Stoßheerde	17
Mangan	20
Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff	21
Manganoxydul	21
Mangansesquioxyd	22
Manganhyperoxyd	22
Mangansäure	23
Uebermangansäure	23
Uebermangansaures Kali	24
Manganoxydulsalze	27
Unterscheidungsmerkmale für die Manganoxydulsalze	27
Schwefelsaures Manganoxydul	28
Kohlensaures Manganoxydul	28
Mangansesquioxydsalze	29
Schwefelmangan	29
Manganchlorür	30
Mangansesquichlorid	30
Bestimmung des Mangans	31
Scheidung des Mangans von den vorigen Metallen	31
Probiren des Braunsteins	31
Eisen	36
Physikalische Eigenschaften des Eisens	38
Chemische Eigenschaften d. Eisens	40
Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff	42
Eisenoxydul	42
Eisensesquioxyd	43
Eisenoxydoxydul	45
Eisensäure	46
Eisenoxydulsalze	47
Unterscheidungsmerkmale d. Eisenoxydulsalze	47
Schwefelsaures Eisenoxydul	48
Salpetersaures Eisenoxydul	50
Kohlensaures Eisenoxydul	50
Eisensesquioxydsalze	51
Unterscheidungsmerkmale d. Eisensesquioxydsalze	52
Verbindungen d. Eisens m. Schwefel	53
Eisensulfuret	53
Eisensesquisulfuret	54
Eisenbisulfuret	54
Verbindung d. Eisens m. Stickstoff	55
Verbindung d. Eisens m. Phosphor	55
Verbindung d. Eisens m. Arsenik	55
Verbindungen d. Eisens m. Chlor	56
Eisenchlorür	56
Eisenchlorid	56
Verbindungen d. Eisens m. Cyan	56
Kaliumferrocyanür	57
Ferrocyanwasserstoffsäure	59
Berlinerblau	60
Kaliumferrocyanid	61
Ferridcyanwasserstoffsäure	61
Turnbullblau	61
Verbindungen d. Eisens m. Kohlenstoff	61
Verschiedene Arten des Roheisens	62
Verbind. d. Eisens m. Silicium	63

	Seite
Bestimmung des Eisens	63
Scheidung des Eisens von den vorigen Metallen	65
Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyde	66
Der Eisenhüttenproceß	69
Die verschiedenen Eisenerze	69
Catalonische Luppenfrischarbeit	70
Hohofenbetrieb	79
Beschreibung des Hohofens	79
Gang der Schmelzarbeit	85
Gattirung der Erze u. Zuschläge	86
Brennmaterial	87
Die Gase im Hohofen und an der Gicht	89
Gußeisen	93
Einfluß der Construction der Ofentheile auf den Schmelzproceß	94
Gebläse mit kalter und mit heißer Luft	97
Wärmeentwickelung beim Verbrennen der Kohle zu Kohlenoxydgas und zu Kohlensäure	98
Benutzung der Gichtgase	99
Gießen d. Roheisens in Schaalen	100
Cupolöfen zum Guß des Roheisens	101
Verwandelung des Roheisens in Stabeisen	103
Das Frischen im Frischfeuer	104
Aufwerfhämmer	107
Schwarzhämmer	109
Das englische Frischverfahren oder das Puddeln	110
Feineisenfeuer	111
Puddelöfen	114
Stirnhämmer	117
Walzwerke für Stabeisen	118
Charnierpresse	120
Dampfhämmer	121
Das Packet-Schweißen d. Puddeleisens	122
Fabrikation von Schwarzblech	126
Fabrikation von Weißblech	128
Fabrikation von Eisendraht	129
Fabrikation von Stahl	132
Rohstahl	132
Schmelzstahl	133
Cämentstahl	135
Gußstahl	137
Das Anlassen	139
Probiren der Eisenerze	140
Analyse d. Roheisens u. d. Stahls	145
Bestimmung des Kohlenstoffs	146
„ „ Kiesels	149
„ „ Schwefels	149
„ „ Phosphor	150
„ „ Mangans	151
Analyse der Hohofen- und Frischschlacken	151
Allgemeine Bemerkungen über Stabeisen, Roheisen und Stahl	151
Chrom	154
Verbindungen d. Chroms mit Sauerstoff	154
Chromoxydul	155
Chromsesquioxyd	155
Chromsäure	158
Ueberchromsäure	160
Chromoxydulsalze	160
Chromsesquioxydsalze	161
Unterscheidungsmerkm. d. Chromsesquioxydsalze	161
Salpetersaures Chromsesquioxyd	161
Schwefelsaures Chromsesquioxyd	162
Chromalaun	162
Chromsaure Salze	163
Chromsaures Kali	164
Chlorchromsaures Kali	165
Chlorchromsäure	165
Schwefelchrom	166
Verbindungen d. Chroms m. Stickstoff	166
Verbindungen d. Chroms m. Chlor	166
Chromchlorür	166
Chromsesquichlorür	166
Bestimmung des Chroms	167
Trennung des Chroms von den vorigen Metallen	168
Kobalt	169
Verbindungen d. Kobalts m. Sauerstoff	170
Kobaltoxydulsalze	171
Unterscheidungsmerkm. d. Kobaltoxydulsalze	171
Verbind. d. Kobalts m. Schwefel	172
„ „ „ Chlor	172
„ „ „ Arsenik	172

Seite

Bestimmung des Kobalts . . 174
Trennung d. Kobalts von den vorigen Metallen 174
Smalte 175
Thenards blau oder Kobaltblau . 176
Nickel 176
Verbindungen d. Nickels m. Sauerstoff 177
Nickeloxydsalze 178
Verbind. d. Nickels m. Schwefel . 179
" " " Chlor . 179
" " " Arsenik . 180
Argentan oder Neusilber . . 180
Bestimmung des Nickels . . 180
Trennung des Nickels von den vorigen Metallen . . . 180
Zink 182
Verbindung des Zinks mit Sauerstoff 184
Zinkoxydsalze 185
Unterscheidungsmerkmale d. Zinkoxydsalze 185
Schwefelsaures Zinkoxyd . . 185
Kohlensaures Zinkoxyd . . 186
Verbindung d. Zinks m. Schwefel . 186
" " " Chlor . 187
Bestimmung des Zinks . . . 187
Trennung des Zinks von den vorigen Metallen 188
Der Zinkhüttenbetrieb . . . 189
das belgische Verfahren . . 190
das schlesische Verfahren . . 195
das englische Verfahren . . 197
Cadmium 198
Verbindung d. Cadmium m. Sauerstoff 198
Cadmiumoxydsalze . . . 199
Verbindung des Cadmium mit Schwefel 199
Verbindung d. Cadmium m. Chlor . 200
Bestimmung des Cadmium; seine Trennung von den vorigen Metallen 200
Gewinnung des Cadmium . . 200
Zinn 201
Verbindungen d. Zinns m. Sauerstoff 203
Zinnoxydul 204

Seite

Zinnsäure oder Zinnbioxyd und Metazinnsäure . . . 205
Zinnoxydulsalze 207
Zinnbioxydsalze 208
Verbind. des Zinns mit Schwefel . 208
" " " " Arsenik . 209
" " " " Chlor . 210
Unterscheidungsmerkmale der Zinnoxydulsalze 213
Unterscheidungsmerkmale der Zinnbioxydsalze . . . 214
Bestimmung des Zinns . . . 215
Trennung des Zinns von den vorigen Metallen 215
Der Zinnhüttenproceß . . . 215
Sächsisches Verfahren . . 216
Englisches Verfahren . . 218
Titan 219
Verbind. des Titans m. Sauerstoff . 220
" " " " Chlor . 222
" " " " Fluor . 224
" " " " Schwefel . 224
" " " " Stickstoff . 225
Unterscheidungsmerkmale der Verbindungen des Titans . . 226
Bestimmung des Titans; seine Trennung von den vorigen Metallen . 227
Tantal, Niobium, Pelopium . 227
Blei 228
Verbindungen d. Bleis mit Sauerstoff 230
Bleisuboxyd 230
Bleioxyd 231
Bleibioxyd 232
Mennige 233
Bleioxydsalze 235
Schwefelsaures Bleioxyd . . 235
Salpetersaures Bleioxyd . . 237
Salpetrigsaures Bleioxyd . . 237
Phosphorsaures Bleioxyd . . 239
Kieselsaures Bleioxyd . . . 240
Thonerde-Bleioxyd . . . 240
Chromsaures Bleioxyd . . 240
Essigsaures Bleioxyd . . 241
Kohlensaures Bleioxyd . . 242
Bleiweißfabrikation . . . 243
Unterscheidungsmerkmale der Bleisalze 244
Verbindungen d. Bleis m. Schwefel . 245

Seite

Verbind. des Bleis mit Arsenik . 247
" " " " Chlor . 247
" " " " Jod . . 248
Bestimmung des Bleis . . . 248
Trennung des Bleis von den vorigen Metallen 248
Probiren der Bleierze . . . 249
Bleilegirungen 249
Der Bleihüttenproceß . . . 251
Die Niederschlagsarbeit . . 253
Die Röstarbeit 259
Die schottischen Oefen . . 261
Abtreiben des Werkbleis . . 262
Das Glättanfrischen . . . 266
Affiniren des Werkbleis durch Krystallisation . . . 267
Walzen der Bleiröhren . . 268
Schrotfabrikation . . . 268

Wismuth 269

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff 271
Wismuthoxyd 271
Wismuthsäure 272
Wismuthoxydsalze 272
Salpetersaures Wismuthoxyd . 273
Schwefelsaures Wismuthoxyd . 273
Kohlensaures Wismuthoxyd . 273
Verbindung des Wismuths mit Schwefel 274
Verbindungen des Wismuths mit Chlor 274
Unterscheidungsmerkmale der löslichen Wismuthverbindungen . 275
Bestimmung des Wismuths; seine Trennung von den vorigen Metallen 275
Der Wismuthhüttenproceß . . 276

Antimon 277

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff 279
Antimonoxyd 279
Antimonsäure 280
Antimonsaures Antimonoxyd . 281
Antimonoxydsalze 282
Verbindungen des Antimons mit Wasserstoff 282
Verbind. d. Antimons m. Schwefel . 283
" " " Chlor . 286

Seite

Unterscheidungsmerkmale f. die löslichen Antimonverbindungen . 288
Bestimmung des Antimons . . 288
Trennung des Antimons von den vorigen Metallen . . . 290
Auffindung des Antimons bei Vergiftungen 291
Antimon-Legirungen . . . 292
Der Antimonhüttenproceß . . 293

Uran 294

Verbindungen d. Urans m. Sauerstoff 295
Uranoxydulsalze 296
Uransesquioxydsalze . . . 297
Verbindungen d. Uran m. Chlor . 299
Uranoxychlorür 300
Bestimmung des Urans; seine Trennung von den vorigen Metallen . 300

Wolfram 301

Verbindungen des Wolfram mit Sauerstoff 302
Wolframsaure Salze . . . 303
Verbind. d. Wolfram m. Schwefel . 304
" " " Chlor . 304
Bestimmung des Wolframs; seine Trennung von den vorigen Metallen 305

Molybdän 305

Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff 306
Molybdänoxydsalze 307
Molybdänsaure Salze . . . 308
Verbindungen des Molybdäns mit Chlor 308

Vanadium 308

Kupfer 310

Verbindungen d. Kupfers m. Sauerstoff 311
Kupferoxydul 312
Kupferoxyd 313
Kupferbioxyd 313
Kupfersäure 313
Kupferoxydulsalze 313
Kupferoxydsalze 314
Schwefelsaures Kupferoxyd . 315
Salpetersaures Kupferoxyd . 317
Kohlensaures Kupferoxyd . 318
Mineralgrün, Kupferlasur, Bergblau 318

	Seite
Arsenigsaures Kupferoxyd	319
Kieselsaures Kupferoxyd	319
Essigsaures Kupferoxyd	319
Grünspahn, Schweinfurter Grün	320
Verbind. des Kupfers m. Schwefel	320
" " " " Arsenik	321
" " " " Phosphor	321
" " " " Stickstoff	322
" " " " Wasserstoff	322
" " " " Chlor	322
Bestimmung des Kupfers	323
Trennung des Kupfers von d. vorigen Metallen	325
Der Kupferhüttenproceß	326
Die Kupfererze	326
Schwarzkupfer u. Kupferstein	328
Schwarzkupfergewinnung in Schweden	329
Schwarzkupfrrgewinnuug im Mansfeldschen	330
Entsilberung des Schwarzkupfers durch Saigerung	332
Rosettenkupfer	337
Gaararbeit	337
Der Kupferhüttenproceß i. Wales	339
Die dort benutzten Erze	340
Rösten des Erzes	340
Brennmaterial	341
Schmelzen des Erzes	343
Bronzestein	345
Weißer Stein	346
Rösten des Steins	347
Rohkupfer, Blasenkupfer	347
Gaarmachen des Rohkupfers	348
Cementkupfer	349
Kupferlegirungen	349
Tombak, Similor, Chrysocale, Statuen-Bronze	350
Messing	350
Legirungen aus Kupfer u. Zinn	352
Kanonengießerei	353
Verzinnen von Kupfer u. Messing	359
Analyse von Messing u. Bronze	360
Queckſilber	361
Reinigung des Queckſilbers	363
Verbindungen des Queckſilbers mit Sauerstoff	366
Queckſilberoxydulsalze	366
Unterscheidungsmerkmale d. Queckſilberoxydulsalze	367
Salpetersaures Queckſilberoxydul	367
Schwefelsaures Queckſilberoxydul	368
Kohlensaures Queckſilberoxydul	369
Queckſilberoxydulsalze	369
Unterscheidungsmerkmale d. Queckſilberoxydsalze	369
Salpetersaures Queckſilberoxyd	370
Schwefelsaures Queckſilberoxyd	371
Chromsaures Queckſilberoxyd	371
Kohlensaures Queckſilberoxyd	372
Knallsaures Queckſilberoxyd	372
Amid-Queckſilberoxyd	373
Schwefelsaures Amid-Queckſilberoxyd	374
Kohlensaures Amid-Queckſilberoxyd	375
Oxalsaures Amid-Queckſilberoxyd	375
Verbindungen des Queckſilbers mit Schwefel	375
Verbind. d. Queckſilbers m. Chlor	377
Queckſilberchlorür	377
Queckſilberchlorid	379
Queckſilber Amid-Chlorid	381
Verbind. d. Queckſilbers m. Brom	382
" " " Jod	382
" " " Cyan	383
" " " Stickstoff	384
Bestimmung des Queckſilbers	385
Trennung des Queckſilbers von den vorigen Metallen	386
Queckſilberlegirungen	386
Die Spiegelbelegung	387
Der Queckſilberhüttenproceß	387
Das Verfahren in Idria	388
" " " Almaden	390
" " im Zweibrückischen	391
Silber	391
Verbind. d. Silbers m. Sauerstoff	394
Knallsilber	396
Silberoxydsalze	396
Unterscheidungsmerkmale der Silberoxydsalze	397
Salpetersaures Silberoxyd	398
Schwefelsaures Silberoxyd	401
Unterschwefligsaures Silberoxyd	401
Kohlensaures Silberoxyd	402

Essigsaures Silberoxyd . . 402
Verbind. d. Silbers m. Schwefel . 402
Aequivalent des Silbers und der Alkali-Metalle 403
Verbind. d. Silbers m. Chlor . . 405
" " " Brom . . 406
" " " Jod . . 406
" " " Fluor . . 407
" " " Cyan . . 407
" " " Kohlenstoff . 407
Bestimmung des Silbers . . 407
Trennung d. Silbers von den vorigen Metallen 409
Der Silberhüttenproceß . . . 409
Die Silbererze 409
Das Freiberger Amalgamationsverfahren 411
Das Mansfeldsche Amalgamationsverfahren 415
Die amerikanische Amalgamation . 417
Feinbrennen des Silbers . . 419
Silberlegirungen 419
Probiren d. Silberlegirungen . 421
Cupellation 421
Probiren auf nassem Wege . 427
Probiren der Silbererze . . 434
Gold 435
Verbind. d. Goldes m. Sauerstoff . 437
Verbind. d. Goldes mit Schwefel . 438
" " " Chlor . 439
" " " Cyan . 439
Goldpurpur 440
Bestimmung d. Goldes; seine Trennung von den vorigen Metallen . 441
Gewinnung des Goldes . . 442
Vorkommen des Goldes . . 442
Goldwäsche 444
Amalgamation in Tyrol . . 445
Goldlegirungen 446
Scheidung von Gold und Silber . 447
Vergoldung und Versilberung . 449
Kalte Vergoldung . . . 450
Galvanische Vergoldung . . 452
Galvanische Versilberung . . 454
Galvanoplastik 455
Analyse und Probiren von Goldlegirungen 457
Das Probiren durch den Strich . 460
Platin 461
Platinschwamm 462
Platinschwarz 463
Verdichtung von Gasen auf Platin . 464
Davy's Lampe ohne Flamme . . 465
Verbind. d. Platins m. Sauerstoff . 466
Platinoxydulsalze 467
Platinoxydsalze 468
Schwefelsaures Platinoxyd . . 468
Salpetersaures Platinoxyd . . 469
Verbindungen des Platins mit Schwefel 469
Verbindungen d. Platins m. Chlor . 469
Platinchlorür 469
Platinchlorid 470
Platinchlorür-Ammoniak . . 471
Biammon-Platinoxyd . . 472
Protoammon-Platinoxyd . . 472
Verbindung d. Platins mit Cyan . 473
Bestimmung d. Platins; seine Trennung von den vorigen Metallen . 474
Gewinnung des Platins . . 475
Osmium 477
Verbindungen des Osmiums mit Sauerstoff 477
Verbind. d. Osmiums m. Chlor . 479
Gewinnung des Osmium . . 480
Iridium 481
Verbind. d. Iridium m. Sauerstoff . 482
" " " Chlor . . 483
" " " Schwefel . 484
Palladium 485
Verbindungen des Palladium mit Palladium 485
Palladiummonoxyd-Salze . . 486
Verbindungen des Palladium mit Chlor 486
Verbindung d. Palladium m. Cyan . 487
Gewinnung des Palladium . . 488
Rhodium 488
Verbindungen des Rhodium mit Sauerstoff 489
Verbindungen des Rhodium mit Chlor 490
Verbind. d. Rhodium m. Schwefel . 490
Ruthenium 491

Dritter Theil.

§ 732. Die Metalle, welche wir im zweiten Theile betrachteten, haben bisher im metallischen Zustande keine technische Anwendung gefunden, sondern nur die Verbindungen derselben mit Metalloiden. Diese praktisch angewandten Verbindungen werden in chemischen Fabriken im Großen nach ähnlichen Methoden, wie in unsern Laboratorien, dargestellt.

Von den Metallen, die uns noch zu betrachten übrig bleiben, werden viele im metallischen Zustande zu technischen Zwecken benutzt. Man gewinnt sie zu diesem Behuf aus ihren Erzen im Großen nach eigenthümlichen Verfahrungsarten, die man im Allgemeinen metallurgische Processe oder Hüttenarbeiten nennt.

Wie wir schon früher sahen, ist die vortheilhafte Benutzung dieser Metalle im metallischen Zustande von mehreren Bedingungen abhängig (§ 276). Viele finden sich in der Natur nur sehr sparsam; ihre Gewinnung ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft und es hat sich für sie bis jetzt keine besondere praktische Benutzung ergeben, so daß sie nur wissenschaftliches Interesse darbieten. Von diesen Metallen werden wir nur die Eigenschaften und Verbindungen hervorheben, welche für die theoretische Chemie von besonderer Wichtigkeit sind.

Die mechanische Vorbereitung der Erze.

§ 733. Mit dem Namen: Erz bezeichnet man diejenigen natürlichen Gemenge und Verbindungen eines Metalles mit andern Stoffen, welche von diesem Metalle so viel enthalten, daß dieses daraus mit Vortheil dargestellt werden kann. Dieser Gehalt des Erzes kann demnach also bis zu sehr verschiedenen Grenzen sinken, bei denen das metallhaltige Naturprodukt noch den Namen eines Erzes erhält, je nach dem Handelswerthe des Metalls und den mit seiner Gewinnung verknüpften Schwierigkeiten und Kosten. Das Eisen ist im Handel sehr billig; seine Erze müssen deßhalb sehr reich sein, wenn ihre Ausbringung vortheilhaft sein soll. Die ärmsten Eisenerze enthalten wenigstens 25 Prozent Eisen; das Metall ist darin als Oxyd enthalten, was sich leicht reduciren läßt. Dagegen finden sich Schwefelverbindungen des Eisens, worin bis zu 47 Prozent Eisen enthalten sind, in großer Menge natürlich, die aber trotz dieses bedeutenden Gehaltes nicht als Eisenerze gelten können, weil die Gewinnung eines guten Eisens aus denselben mit zu großen Kosten verbunden sein würde. Der viel höhere Handelswerth des Kupfers macht es möglich, daß sogar Erze, die nur einige Procent Kupfer enthalten, noch mit Vortheil auf Kupfer bearbeitet werden können, selbst dann, wenn sich das Metall darin als Schwefelmetall befindet. Bei silber- oder goldhaltigen Erzen kann aber die Ausbeutung noch Vortheil gewähren, wenn diese Metalle darin auch nur einige Tausendtel betragen.

§ 734. Das Erz ist selten, so wie es aus der Grube kommt, reich genug, um es unmittelbar auszubringen. Meistens ist es vortheilhaft, dasselbe vorher auszulesen und verschiedenen mechanischen Vorbereitungen zu unterwerfen, um das mit dem Erz gemengte Gestein so viel als möglich vorher abzuscheiden. Man nennt dies taube Gestein gewöhnlich die Gangart oder das Ganggestein oder kurz den Gang. Die gröbsten Stücke der Gangart pflegt man in der Grube selbst abzuscheiden, und da-

mit die durch den Abbau im Bergwerke entstandenen Höhlungen zuzusetzen. Das Erz gelangt nur in solchen Stücken aus der Grube, die sich mit Vortheil mittelst der mechanischen Vorbereitungen reinigen lassen.

§ 735. Die Eisenerze sind stets sehr reichhaltig und meistens nicht werthvoll genug, um sie durch kostspielige mechanische Vorbereitungen noch reichhaltiger zu machen; gewöhnlich werden sie nur durch Abschlämmen von den etwa beigemengten thonigen Massen befreit. Bisweilen läßt man das Erz mehrere Monate an der Luft liegen, wodurch der Thon leichter zerreiblich und ablösbar wird. Das Abschlämmen der Eisenerze geschieht auf Waschheerden, auf die man einen Wasserstrahl leitet. Manchmal bringt man einfach das Erz in einen Bach, wo es öfter umgeschaufelt wird; das Wasser löst dann die thonigen Theile ab und führt sie fort. Meistens wird das Erz im Wasser mittelst eines kleinen Wasserrades R (Fig. 440) aufgerührt.

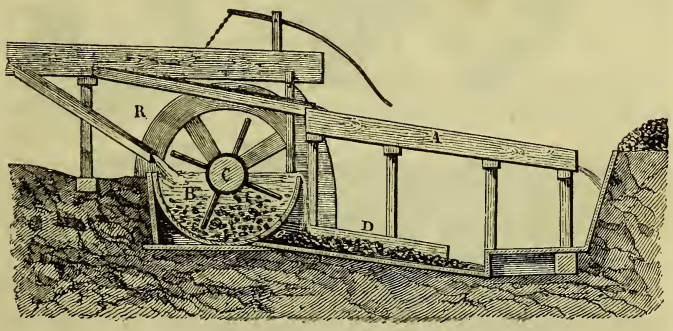
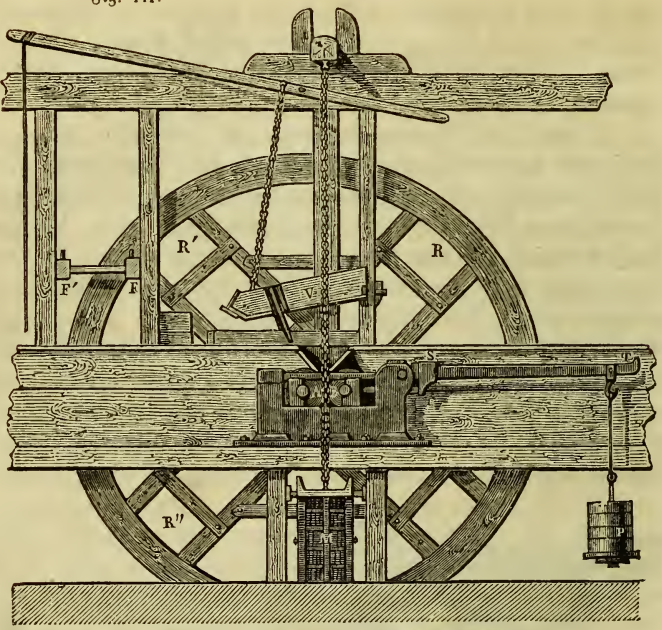


Fig. 440.

Das Erz wird zuerst mit der Schaufel in den langen Kasten A geworfen, wo es vermittelst des durchfließenden Wassers schon theilweise vom Thon gereinigt wird. Es kommt dann in einen halbcylindrischen Kasten B, der mit Wasser gefüllt wird. Die am Wellbaume C des Wasserrades befestigten eisernen Speichen rühren das Erz fortwährend auf. Das schlammige Wasser fließt am oberen Rande des Kastens ab, während das gewaschene Erz durch eine Oeffnung o am Boden aus dem Waschkasten in

Fig. 441.



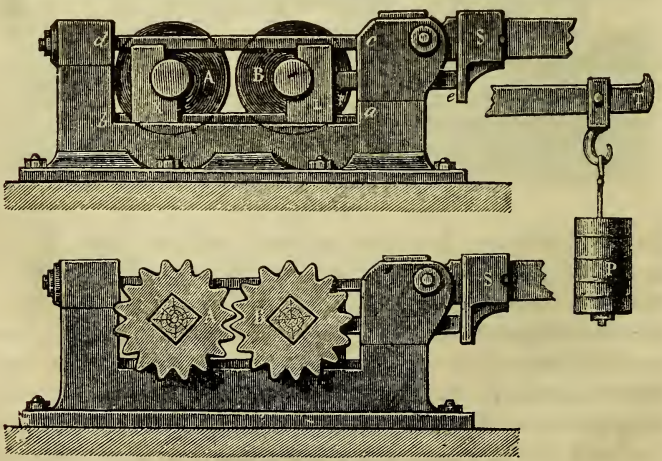


Fig. 442 und Fig. 443.

den Behälter **D** fällt, woraus es der Arbeiter weiter fördert, wenn er es für rein genug hält.

§ 736. Die übrigen Erze werden meistens, wenn sie aus der Grube gebracht sind, von Frauen und Kindern mit der Hand verlesen und so geschieden: 1° in Stücke, die so reichhaltig sind, daß sie gleich so in die Hütte geliefert werden können; Stuferze; 2° in Stücke, welche aus Erz mit Gangart verwachsen bestehen und einer weiteren mechanischen Zubereitung bedürfen; Mittelerz; 3° in Stücke von Berg- oder Gangart, die man fortwirft. Die weitere Behandlung der Erze zweiter Klasse ist nun folgende: Wenn das Erz nicht innig mit der Gangart verwachsen ist, so zerschlägt man die groben Stücke und verliest sie noch einmal. Wenn das Gemenge aber zu innig ist, so werden die Stücke zwischen gußeisernen Walzen oder in Pochwerken zerkleinert. Fig. 441 zeigt die Einrichtung eines Walzen-Mahlwerkes. Aus Fig. 442 und 443 ergiebt sich die nähere Einrichtung der Walzen. Diese letzteren, aus hartem Gußeisen bestehend, sind entweder glatte Cylinder, (Fig. 442) oder cannelirte (Fig. 443). Die gröberen Stücke werden zuerst zwischen den cannelirten Walzen zermalmt, worauf die kleineren Stücke zwischen den glatten Walzen feiner gemahlen werden. Nur eine von den Walzen, **A**, wird von dem Wasserrade vermittelst eines Getriebes mit passender Geschwindigkeit gedreht. Die zweite Walze **B** wird dann von der ersten mitgedreht. Die Walze **A** ruht mit ihrer Achse auf den beiden festen Lagern **K**; die beiden Lager **L**, worauf die Walze **B** mit ruht, sind aber beweglich und lassen sich auf den Bahnen ab, cd, verschieben. Dadurch wird es möglich, daß sich die Walze **B** von der Walze **A** entfernt, wann ein grobes Stück Erz zwischen beide gelangt und der Zermalmung zu großen Widerstand darbietet. Uebrigens wird die Walze **B** durch die am langen Hebelarm **ST** hängenden Gewichte **P** gegen die Walze **A** gedrückt.

Das Erz wird in Wagen herangefahren, welche sich auf der Eisenbahn **FF** bewegen; es wird dann in den hölzernen Trichter **U** geschaufelt, der sich über den Walzen öffnet. Das gemahlene Erz fällt in einen etwas geneigten Kasten **M**, der

durch eine passende Vorrichtung fortwährend gerüttelt wird. Der Boden dieses Kastens besteht aus Metallgittern, deren Oeffnungen nach oben hin sehr eng sind und nach unten zu allmählig weiter werden. Das feinste Korn fällt also schon oben durch das Gitter, das gröbere weiter unten. Man fängt es getrennt in besondern Behältern auf. Die noch zu groben Stücke rollen auf den Boden des Kastens **M** herab, fallen dann in ein Schaufelrad **RR'R"**, welches sich langsam dreht und die Stücke wieder in das obere Stockwerk hinaufführt, wo sich der Aufschütter befindet. Diese Stücke kommen dann mit neuem Erz wieder zwischen die Walzen.

Das zwischen den cannelirten Walzen zerkleinerte Erz wird vermittelst des Siebes **M** in mehrere Sorten von verschiedener Feinheit des Korns geschieden. Die gröbsten Stücke werden oft noch einmal mit der Hand verlesen, um die zum Verschmelzen geeigneten Stücke sowohl von den Stücken reiner Gangart, die man fortwirft, als auch von denen zu scheiden, wo Erz und Gangart verwachsen sind, die dann auf's Neue gemahlen werden. Dies geschieht zwischen den glatten Walzen. Das Erz wird dann aber nicht direkt durch den Trichter **U** aufgeschüttet, sondern es kommt in das Stoßsieb **V** (Fig. 441), dessen Boden von einem Rost gebildet wird, der die zu groben Stücke zurückhält und nur passend große Stücke zwischen die Walzen gelangen läßt. Das hier gemahlene Erz fällt auch auf ein Sieb **M**, dessen Maschen aber enger sind, als die des Siebes für die cannelirten Walzen. Man sucht durch dies Mahlen ein Korn von 4—5 Millimeter Durchmesser zu erhalten, was für die folgenden Operationen am zweckmäßigsten ist. Allerdings läßt sich die Bildung von feinerem Korn und von Staub nicht vermeiden, wie sehr man sich auch bemühen mag seine Menge möglichst zu beschränken.

§ 737. Das Erz von verschieden feinem Korn wird nun der Behandlung in den *Setzsieben* unterworfen. Diese Arbeit stützt sich auf folgende Betrachtungen:

Man denke sich, daß Körper von verschiedener Form, Größe und Dichtigkeit aus einer beträchtlichen Höhe in eine ruhende

Flüssigkeit fallen, so werden dieselben in ihrem Falle verschiedenen Widerstand finden und nicht gleichzeitig auf den Grund der Flüssigkeit gelangen. Während ihres Falles wird eine gewisse Sortirung statt finden, die an dem in der Flüssigkeit gebildeten Bodensatze sehr deutlich wahrnehmbar sein wird.

Wir wollen zuerst annehmen die Körper hätten alle gleiche Form und gleiche Größe und wären nur von verschiedener Dichtigkeit. Da der Widerstand einer Flüssigkeit gegen einen sich darin bewegenden Körper nur von der Form und der Ausdehnung der Oberfläche des Körpers, aber keineswegs von seiner Dichtigkeit abhängt, so ist es klar, daß alle diese Körper durch die widerstehende Flüssigkeit gleichen Verlust an ihrer totalen Bewegungsgröße erleiden werden. Dieser Verlust wird aber um so merklicher werden, je geringer die totale Bewegungsgröße des Körpers ist, d. h. je geringer die Dichtigkeit des Körpers ist. Die weniger dichten Massen werden also langsamer durch die Flüssigkeit herabfallen und sich zuletzt absetzen. Der Absatz wird folglich aus verschiedenen Schichten bestehen, die nach ihrer Dichtigkeit geschichtet sind, die dichtesten Massen werden unten und die am wenigsten dichten oben liegen.

Denken wir uns nun aber die in der Flüssigkeit niederfallenden Körper hätten gleiche Dichtigkeit und auch ähnliche Formen, sie wären z. B. alle Kugeln oder alle Würfel, aber von verschiedener Größe. Die Bewegungsgröße der in der Flüssigkeit fallenden Körper muß dann ihrem Volum proportional sein. Wenn wir also annehmen, daß ihre Formen ähnlich und ihre Richtungen während des Falles auch dieselben sind, so werden sie von Seiten der Flüssigkeit einen Widerstand erfahren, welcher der Ausdehnung der Oberflächen proportional ist. Nun ändert sich das Volumen der Körper wie der Cubus ihrer homologen Dimensionen, während sich die Oberfläche derselben nur im Verhältniß des Quadrates dieser Dimensionen ändert. Die Bewegungsgröße in jedem dieser Körper ist also proportional dem Cubus d^3 einer seiner Dimensionen; und der Widerstand, den ihm die Flüssigkeit entgegensetzt, ist proportional dem Quadrate d^2 dieser Dimension. Wenn wir nun mit

M und m die Volumen zweier Körper von gleicher Dichtigkeit bezeichnen, mit D und d ihre homologen Dimensionen, und mit g die Intensität der Schwerkraft, so sind die Bewegungsgrößen der Körper proportional Mg und mg oder $D^3\delta g$ und $d^3\delta g$; worin δ die Dichtigkeit des Körpers ausdrücken soll. Der Verlust, den ihre Bewegungsgröße durch den Widerstand der Flüssigkeit erleidet, wird D^2 und d^2 proportional sein. Dieser Verlust macht für den kleineren Körper einen bedeutendern Bruchtheil seiner totalen Bewegungsgröße aus als für den größeren; denn dieser Bruch ist für den größeren Körper $\frac{aD^2}{D^3\delta g}$ oder $\frac{a}{D\delta g}$, und für den kleineren $\frac{ad^2}{d^3\delta g}$ oder $\frac{a}{d\delta g}$ worin a den constanten Coefficienten des Widerstandes bedeutet. Die größten Körper müssen demnach in der Flüssigkeit zuerst zu Boden sinken und der Absatz wird aus Schichten gebildet sein, die nach der Größe des Korns geordnet sind und zwar die größten Stücke zu unterst.

Denken wir uns nun endlich die Körper hätten gleiches Volum und gleiche Dichtigkeit und wären nur in Form verschieden; es wären z. B. die einen Würfel, die andern dünne rechteckige Tafeln oder Blättchen. In Form dieser Blättchen bietet dieselbe Masse natürlich eine größere Oberfläche dar als in Form eines Würfels und wird also bei ihrem Falle durch die Flüssigkeit einen größeren Widerstand erleiden. Die Würfel sinken folglich zuerst zu Boden und auf sie werden sich die Blättchen lagern, und zwar die dünnsten Blättchen zu oberst.

Wir wollen nun sehen, wie sich diese Sätze auf die Reinigung der Erze anwenden lassen. Wie oben gesagt wurde, scheiden die unter den Walzen befindlichen Siebe die Masse in mehrere Sorten, deren jede aus Stücken von ziemlich gleich großem Korn besteht. Wir wollen annehmen alle Stücke einer Sorte, die theils aus reinem Erz, theils aus reiner Gangart, theils aus Erz mit Gangart verwachsen bestehen, hätten ganz gleiche Form und Größe. Da das metallhaltige Erz meistens viel dichter als die Gangart ist, so muß das reine Erz zuerst auf den Grund gelangen, sobald die Fallhöhe im Wasser nur

etwas beträchtlich ist. Zunächst über das reine Erz wird sich das mit Gangart verwachsene Erz lagern und zu oberst die reine Gangart. Diese oberste Schicht kann man also abscheiden und fortwerfen, die mittlere nochmals zwischen die Walzen bringen, falls man sie noch nicht reichhaltig genug zum Verschmelzen erachtet, und die unterste kann als reines Erz in die Hütte geliefert werden.

Es ergiebt sich hieraus, daß man für einen solchen Scheidungsprozeß möglichst gleichförmige Stücke zu erhalten suchen muß, sowohl in Bezug auf ihre Form, als auch auf ihre Größe. Aber diese Bedingung läßt sich nicht nach Belieben erfüllen. Die Gleichheit der Dimensionen des Korns läßt sich wohl annähernd durch das Sieben auf Gittern erreichen, aber es giebt kein Verfahren, wodurch man eine Sortirung der Stücke nach der Aehnlichkeit ihrer Form bewerkstelligen könnte, weil diese von der Molecularanordnung der Gangart und des Erzes, von ihren Blätterdurchgängen u. s. w. abhängt. Es können sich also in der durch ein und dasselbe Sieb gegangenen Portion blättrige Stücke von Erz und rundliche oder cubische Stücke von Gangart befinden. Das metallhaltige Erz wird nun zwar im Wasser vermöge seiner größeren Dichtigkeit schneller zu fallen streben, als die Gangart; aber diese kann in Folge ihrer cubischen Form von Seiten der Flüssigkeit geringeren Widerstand finden, als die blättrigen Erzstückchen und so kann der Absatz möglicher Weise in umgekehrter Ordnung der Dichtigkeiten erfolgen. Alle diese Umstände bieten sich in der Praxis zugleich dar und verhindern daß man die Substanzen so genau von einander scheidet, wie es unter den eben angenommenen einfachen Umständen möglich wäre.

§ 738. Die Sonderung des zerkleinerten Erzes nach Stücken (Pochgängen) von gleicher Größe ist so wichtig, daß man sie oft auch noch bei den mit der Hand verlesenen Stücken, so wie bei den größten Stücken, die aus der Walze kommen, vornimmt. Man bedient sich hiezu des Stoßsiebes (Fig. 444). Diese Vorrichtung besteht aus zwei Kasten, ABCD und ef, die unter einander aufgestellt sind und vom Wasserrade mittelst der

Gestänge tr und uv an einem Ende gehoben werden können.

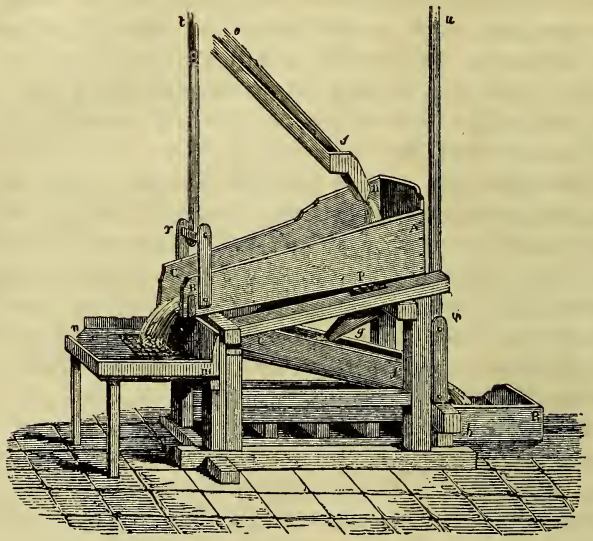


Fig. 444.

Durch den Kanal os fließt Wasser in den oberen Kasten; ein Theil des Wassers fällt durch den Kanal g in den unteren Kasten. Die Böden beider Kasten werden von eisernen Gittern oder auch von starkem Drathgeflecht gebildet. Die Oeffnungen des oberen Gitters oder Siebes unter dem Kasten ABCD sind größer als die des unteren Siebes unter dem Kasten ef. Das Erz wird mit der Schaufel in das obere Ende des Kastens ABCD eingetragen. Wird der Kasten dann gerüttelt und auf das Gitter niedergestoßen, so fällt ein Theil des Erzes durch die Oeffnungen des Gitters in den unteren Kasten ef herab, wo es dann noch einmal gesiebt wird. Die Erzstücke zerfallen so in drei Klassen nach der Größe des Korns: Die erste enthält die Stücke, welche noch zu dick sind, um durch das Gitter des Kastens ABCD durchgehn zu können; sie fallen auf den Tisch mn; die zweite Sorte geht durch das Sieb des Kastens ABCD, aber nicht durch die Oeffnungen des Kastens ef; sie

gelangt in den Kasten bR; die dritte Sorte fällt durch das Gitter ef in einen darunter stehenden Kasten.

§ 739. Das Setzsieb besteht aus einem cylindrischen Siebe C dessen Boden aus einem hinlänglich dichten Drathgewebe besteht, so daß die Erzstücke nicht durch die Maschen durchfallen können. Dieses Sieb ist an einer vertikalen Eisenstange h befestigt, die in den horizontalen Hebel qh eingelenkt ist; dieser wird durch ein Gegengewicht P im Gleichgewicht erhalten. Das Sieb hängt in einem Kübel B voll Wasser. Der Arbeiter setzt es mittelst der vertikalen hölzernen Stange E in Bewegung; die Stange wird in ihrer vertikalen Bewegung durch die Hülse D erhalten. Das zu waschende Erz liegt auf dem Tische A, das Sieb wird halb gefüllt und im Wasser heftig gerüttelt und heftig auf den Boden des Kübels gestoßen, dabei dringt das Wasser von unten in das Sieb, das Erz wird emporgehoben und bleibt einige Augenblicke der Wirkung der Schwere überlassen. Die in der Flüssigkeit niederfallenden Stücke streben sich nach den oben besprochenen Gesetzen abzulagern; obgleich die Höhe des Falls jedes einzelne Mal nur sehr klein ist, so kann die hinlänglich häufige Wiederholung dieses Aufrüttelns eine ebenso scharfe Scheidung der Erzstücke bewirken, als wenn man sie von einer großen Höhe hätte fallen lassen. Nach einiger Zeit findet der

Fig. 445

Arbeiter also: 1° oben auf im Siebe eine Lage reiner Gangart, die man fortwerfen kann oder, wenn die Stücke noch etwas Erz enthielten, im Pochwerke fein zerstampfen kann, um dann das schmelzwürdige Erz daraus abzuscheiden; 2° eine mittlere Schicht von Stücken, die aus Erz mit Gangart verwachsen bestehen und zur weiteren Scheidung feiner zerkleinert und auf's Neue gesiebt werden müssen; 3° am Boden eine zum Verschmelzen hinlänglich reiche Lage. Meistens wird die mittlere Schicht von mehreren Scheidungen gesammelt bis man genug davon hat, um sie noch einmal für sich zur Scheidung in Arbeit zu nehmen, wobei dann noch eine Portion schmelzwürdiges Erz erhalten wird.

In gut eingerichteten Waschwerken werden die Setzsiebe durch ein Wasserrad in Bewegung gesetzt; man kann dann mit größeren Sieben mehr auf einmal durch Kinder bearbeiten lassen.

Dieses Verfahren ist noch zur Scheidung sehr kleiner Stücke, von 1 Millimeter Durchmesser, anwendbar, wenn man nur Siebe von gehöriger Maschenweite anwendet.

§ 740. Das Erz, welches nach dem bisherigen Verfahren nicht hinlänglich von der Gangart geschieden werden kann, wird in das Pochwerk geschickt. Das Pochwerk (Fig. 446) besteht aus einer Reihe von Stempeln PP', die aus den hölzernen Stäben P' und deren gußeisernen Füßen P bestehen. Für alle Stempel dient ein gemeinschaftlicher Trog u, dessen Boden eine starke Eisenblechplatte bildet, die auf einer starken hölzernen Bohle cD ruht und von einer sehr soliden Grundmauer getragen wird. Die Seitenwände des Troges werden von eisernen Gittern gebildet oder von siebförmig durchlöcherten eisernen Platten. Die Stempel werden durch einen Wellbaum xy in Bewegung gesetzt, der von einem Wasserrade bewegt wird. Der Wellbaum ist mit Zähnen oder Heblingen besetzt, welche die Stempel an den kurzen Armen oder Däumlingen m emporheben. (Die Fig. 446 ist gezeichnet, als ob bei drei Stempeln die Seitenwände des Troges weggenommen wären, um die gußeisernen Enden P der Stempel sehen zu lassen. Bei drei andern

Stempeln sind die Seitenwände u noch gezeichnet). Die Heblinge werden rings um die Welle herum so vertheilt, daß die Stempel der Reihe nach aufgehoben werden und so die Belastung des Werkes beständig sich ziemlich gleich bleibt. In den

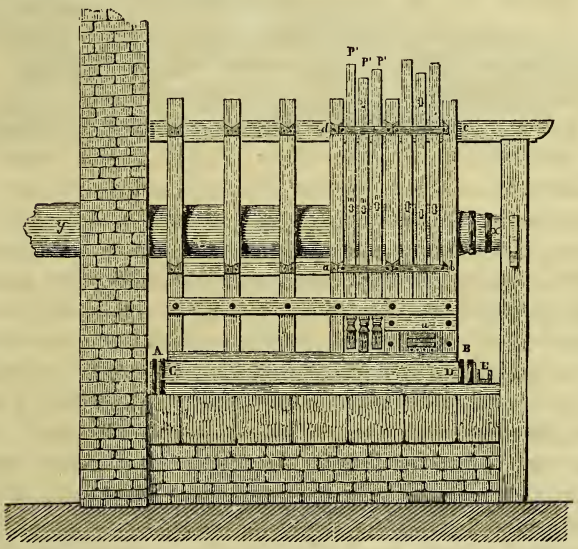


Fig. 416.

Trog des Pochwerks fließt ein ununterbrochener Wasserstrahl. Man wirft das Erz mit der Schaufel hinein. Sobald die Stücke fein genug gestampft sind, bleiben sie im Wasser aufgeschwemmt und fließen damit durch die Seitenöffnungen ab. Sie setzen sich dann in Kanälen oder Gräben CDE ab, die um das Pochwerk herumliegen und sich endlich am Boden weit ausbreiten. Die gröbsten Theile setzen sich in den Kanälen ab, die feineren werden weiter fortgeführt. Bisweilen hat sich das schlammige Wasser (die Pochtrübe) während es langsam durch die Gräben floß, noch nicht geklärt; man leitet es dann in größere Behälter, Sümpfe, wo es die feinsten Theilchen ablagert. Man nennt das in den Kanälen oder Gräben abgesetzte Erz, Schlich, und das feinzertheilte, was sich in den großen

Bassins absetzt, Schlamm. Der in den verschiedenen Theilen der Kanäle befindliche Schlich ist von sehr verschiedener Art, nicht nur in Betreff der Größe der Stücke, sondern auch in Betreff ihrer Reichhaltigkeit. Man scheidet sie gewöhnlich in drei Klassen, die jede einzeln weiter verarbeitet werden.

Der Schlich wird dann in drei verschiedenen Vorrichtungen gewaschen; diese sind: der Schlämmgraben, der liegende Heerd und der Stoßheerd.

§ 741. Die physikalischen Gesetze, worauf das Schlämmen des Schlichs beruht, sind etwas verschieden von denen des Schlämmens im Siebe, welches nur bei Stücken von einer gewissen Größe anwendbar ist. Man unterwirft hier das Erz nicht in einer ruhenden Flüssigkeit der Wirkung der Schwere, sondern man läßt das Erz mit der Flüssigkeit über eine geneigte Fläche herabfließen. Der Stoß, den das fließende Wasser den verschiedenen Stücken ertheilt, ist ihrer Oberfläche proportional, aber unabhängig von ihrem Volum und von ihrer Dichtigkeit. Bei gleicher Oberfläche werden die Stücke vom Wasser je nach ihrem Gewichte mehr oder weniger weit fortführt, und zwar, bei gleicher Form und Größe, diejenigen am weitesten, welche die geringste Dichtigkeit haben. Dagegen werden bei gleicher Dichtigkeit und gleichem Volum die, welche die größte Flächenausdehnung besitzen, am fernsten abgesetzt werden. Bei gleicher Dichtigkeit und ähnlicher Form müssen endlich die kleineren Stücke weiter getrieben werden als die großen, weil sie verhältnißmäßig mehr Oberfläche darbieten als die großen Stücke. Man sieht hienach, daß die Scheidung des Erzes bei diesem Schlämmverfahren, wie bei dem im Stoßsiebe, nicht nur nach dem Grade der Dichtigkeit, sondern auch nach dem Volum und nach der Form der kleinen Stücke erfolgt, daß man also möglichst gleiche Stücke zu dieser Scheidung zu erhalten suchen muß.

§ 742. Die Schlämmgraben (Fig. 447) sind lange hölzerne Kasten BC, deren Boden schwach geneigt liegt; am unteren Ende C sind sie mittelst eines Brettes verschlossen, was in verschiedenen Höhen durchbohrt ist. Diese Löcher sind während der Arbeit verstopft. Am oberen Ende A der Kasten befindet

sich eine Bank, die Bühne, worauf das zu schlämmende Erz

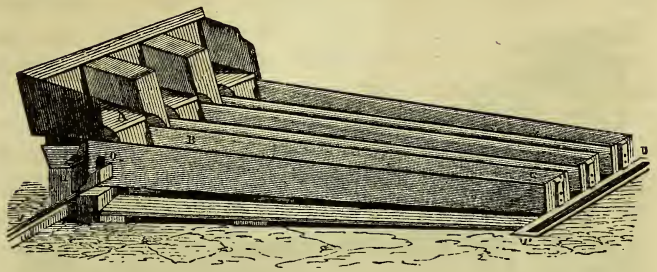


Fig. 447.

zu liegen kommt; hier wird es von dem fließenden Wasser fortgeschwemmt, es fällt in den Kasten BC, den Graben, und setzt sich auf dessen Boden in verschiedenem Abstande von der Bank A ab. Die feinsten Theilchen bleiben im Wasser schweben und machen es trübe. Wenn der Graben voll Wasser ist, so hemmt man dessen Zufluß und öffnet die verstopften Löcher am unteren Ende C des Kastens. Das schlammige Wasser fließt dann in einen Kanal UU', aus dem es durch lange Abzugskanäle in große Bassins zum Absetzen gelangt. Man schlämmt dann neue Portionen Erz und fährt so fort, bis sich ein Absatz von einigen Decimetern Dicke gebildet hat. Wenn sich der Absatz im Kasten BC anhäuft, so öffnet man, um das schlammige Wasser abzulassen, eine der oberen Oeffnungen. Das am Boden des Kastens abgesetzte Erz wird in drei Klassen getheilt, die getrennt der weiteren Behandlung unterworfen werden. Der am oberen Ende bei B gebildete Absatz enthält oft so reines Erz, daß es gleich verschmolzen werden kann. Das in der Mitte abgelagerte, so wie das am unteren Ende, welches am ärmsten ist, wird auf's Neue geschlämmt, entweder im Schlämmgraben, oder auf dem liegenden Heerde oder auf dem Stoßheerde.

§ 743. Die liegenden Heerde, gewöhnlich zu zweien neben einander angelegt, bestehen aus dem geneigten Heerde AB (Fig. 448), von 7—8 Meter Länge, der mit erhabenen hölzernen Rändern eingefaßt ist. Am oberen Ende des geneigten

Heerdes befindet sich eine stärker geneigte dreiseitige Fläche ABC

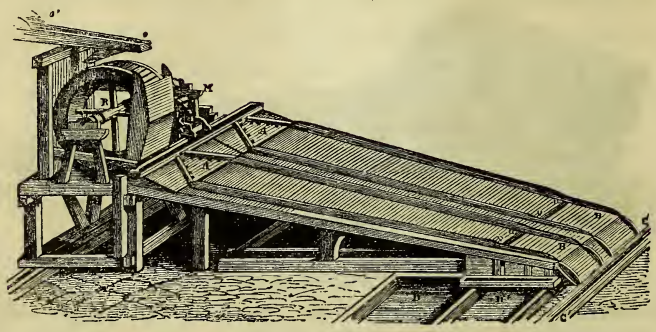


Fig. 448.

(Fig. 449), die oben nur eine enge Oeffnung bei A besitzt, durch die das erzführende Wasser eindringt. Kleine dreiseitige Prismen von Holz sind auf dieser geneigter Ebene so befestigt, daß sie das bei A sich theilende Wasser nöthigen sich auch weiter in einer gleichförmigen Decke über die ganze Oberfläche des Heerdes auszubreiten. Das zu schlämmende Erz befindet sich in einem Troge M (Fig. 448), in den beständig ein feiner Wasserstrahl einströmt. Das aus dem Kanale oo' herabfließende Wasser setzt ein kleines Rad R in Bewegung, wodurch ein kleines Schaufelrad gedreht wird, welches im Troge M das Erz im Wasser aufschwemmt. Dieses fließt nun beständig von dort ab in einen Längskanal am oberen Ende des Heerdes, aus dem es durch die Oeffnungen A (Fig. 449) auf die liegenden Heerde gelangt. Die Ebene A (Fig. 448), worauf es anfangs fließt, ist zu stark geneigt, als daß sich dort Erz absetzen könnte, dieser Absatz beginnt erst auf dem eigentlich sogenannten Heerde. Die reichsten Theilchen setzen sich oben, die ärmeren unten auf dem Heerde ab; die letzteren werden

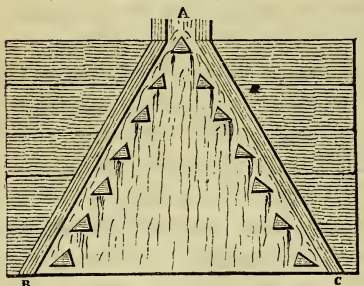


Fig. 449.

theilweise auch in die Kanäle und die Absatzbassins, Sümpfe fortgeführt. Sobald der Heerd mit einer hinlänglich dicken Lage von Schlich bedeckt ist, stellt der Arbeiter den weiteren Zufluß ab und fegt mit einem Besen den zwischen A und uv abgesetzten Schlich nach dem oberen Ende des Heerdes zusammen, worauf er wieder Wasser zufließen läßt. Der Erzsand breitet sich von Neuem über die geneigte Ebene aus und die zufällig früher mit abgesetzten armen Theilchen werden vom Wasser fortgeschlämmt. Das so gereinigte Erz ist meistens schmelzwürdig. Gewöhnlich hat der Heerd bei uv eine kleine Queröffnung, die während der Arbeit durch einen Schieber geschlossen ist, der möglichst wenig vorspringen muß. Durch diese Oeffnung fegt der Arbeiter den Schlich in die untergestellten Kasten.

Die dem Heerde zu gebende Neigung hängt von der Beschaffenheit des zu schlämmenden Erzes ab; je feiner das Erz ist, um so schwächer muß die Neigung des Heerdes sein.

§ 744. Die Stoßheerde (Fig. 450) dienen zur Schlämmung derselben Erzarten, wozu die liegenden Heerde dienen, und nur die besondere Beschaffenheit von Erz und Gang läßt bald diese, bald jene Vorrichtung vorziehen. Der Stoßheerd

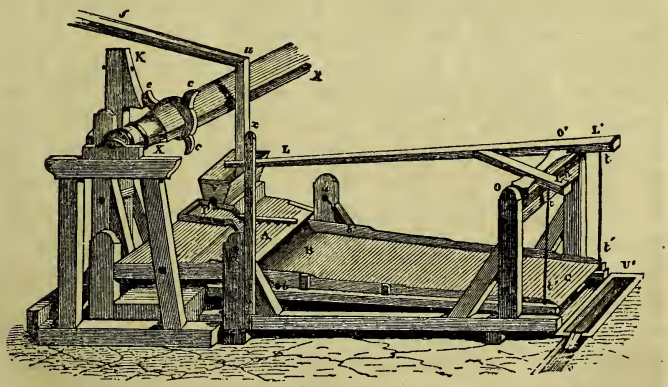


Fig. 450.

besteht aus einer gedielten geneigten Fläche BC, die auf starken

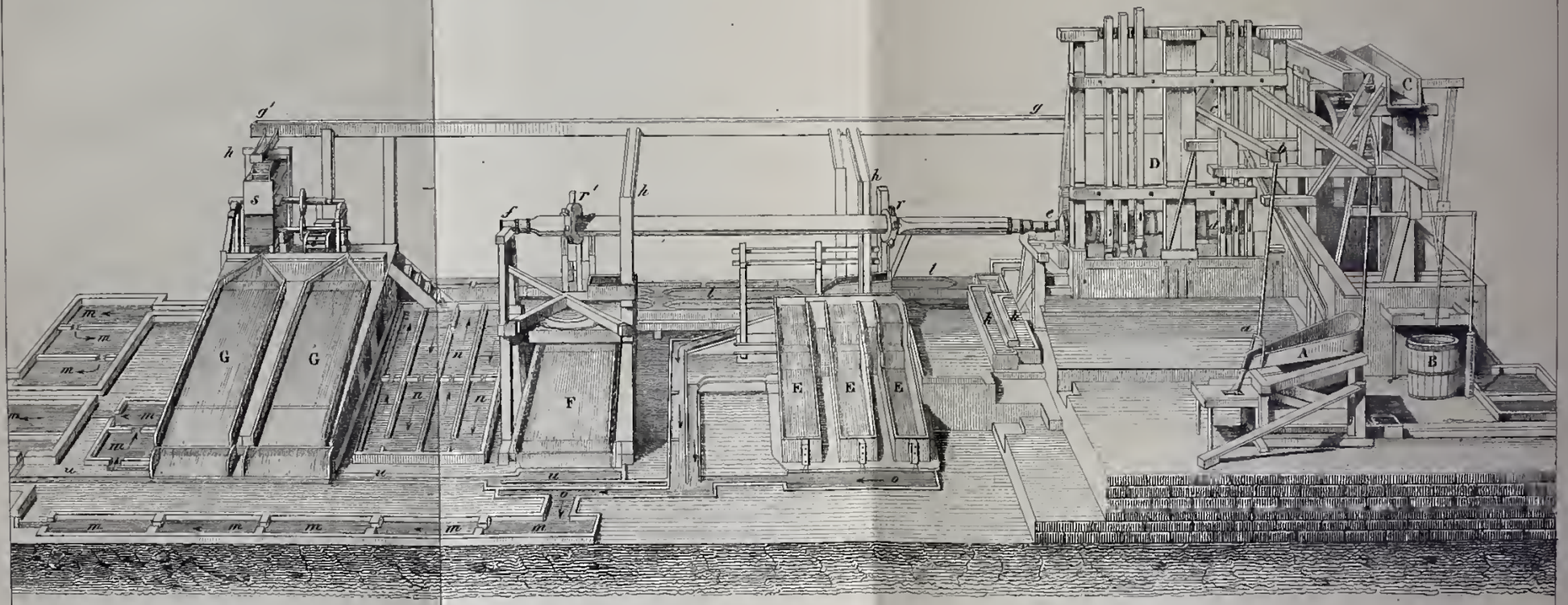
Bohlen ruht, wodurch dieser Dielenboden sowohl ein bedeutenderes Gewicht, als auch größere Festigkeit erlangt. Derselbe wird mittelst vier Ketten oder gegliederter Eisenstangen ab, a'b', tt', tt' schwebend gehalten. Die Ketten ab, a'b' sind an unbeweglichen Stützen befestigt; dagegen sind die Ketten tt', tt' an einem langen beweglichen Hebel LL' befestigt, welcher sich um die Achse oo' dreht und gestattet der Ebene BC nach Belieben eine stärkere oder schwächere Neigung zu geben. Eiserne Pflöcke, die in beliebiger Höhe in den vertikalen Ständer xy eingesteckt werden, halten den Hebel in der gewählten Stellung fest.

Ein Wellbaum XX', der von einem Wasserrade gedreht wird, trägt die Zähne c, c. Diese Zähne wirken auf einen hölzernen Winkelhebel K, welcher den schwebenden Boden BC nach vorn drückt und dann los läßt, so daß er nun gewaltsam gegen feste hölzerne Ständer zurückschlägt, wodurch er in seiner ganzen Masse heftig erschüttert wird. Ueber dem oberen Ende B des schwebenden Bodens befindet sich eine geneigte dreieckige Fläche A, die, ähnlich wie in Fig. 449 mit kleinen hölzernen Prismen besetzt ist.

Das zu schlämmende Erz wird im Kasten V aufgeschlämmt durch einen ununterbrochenen Wasserstrahl, es verbreitet sich von da aus über die geneigte Ebene A, von wo es auf den schwebenden Boden BC gelangt, wo es sich abzusetzen strebt. Aber die heftigen Stöße, welche dieser jeden Augenblick empfängt, setzen die Theilchen immer von Neuem in Bewegung, so daß sie sich unter sehr günstigen Verhältnissen befinden, um ihrer Dichtigkeit und ihrer Größe zufolge mehr oder weniger weit fortgeschwemmt zu werden. Je nach der besonderen Beschaffenheit des zu schlämmenden Erzes muß die Neigung des Stoßheerdes, die Weite und Häufigkeit seiner Schwingungen, so wie die Zuflußmenge des Wassers regulirt werden.

§ 745. Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Schliche von verschiedenem Grade der Feinheit und der Reichhaltigkeit werden getrennt und aufbewahrt. Durch besondere Proben muß ihre Beschaffenheit und ihr Metallgehalt festge-

TOTAL-ANSICHT EINES POCHWERKS UND DER DAMIT VERBUNDENEN ERZWÄSCHE



R. *Das Wasserrad, welches alle Maschinen des Pochwerks in Bewegung setzt, das Radwasser fließt aus dem Kanale* **C** *zu.*

c d. Die Daumenwelle des Wasserrades welche die Pochstempel in **D** *in Gang setzt.*

D. *Das eigentliche Pochwerk oder das Pochgezeug, bestehend aus zwei Sätzen, jeder Satz mit drei Stempeln, der eine Satz zum Röschpochen / Grobpochen / der andere zum Mehl- oder Zehpochen / Feinpochen / Das Pochmehl wird durch fließendes Wasser in die Absatzbehälter k,k, geführt wo sich die schwersten Theile absetzen, die Pochtrübe durchfließt dann nacheinander die Gräben und Sümpfe l,l,n,n, wo sie / das aufgeschlämmte Mehl absetzt.*

A. *Das Stoßsieb zur Scheidung der Erzstücke, es wird vermittelst des Gestänges ab, bc vom Wasserrade in Bewegung gesetzt.*

B. *Das Setzsieb, was hier mit der Hand bewegt wird, in neuen Anlagen wird es über vom Wasserrade in Gang gesetzt.*

E.E.E. *Schlämmgräben zum Waschen der gröberen Schliche, die Pochtrübe fließt aus ihnen in die Gräben o,o, in die Sümpfe m, m.*

F. *Ein Stoßheerd, er wird bewegt durch die Heblinge des kleinen Rades r, welches auf der Achse cf sitzt, die in den Wellbaum des großen Wasserrades eingekeilt ist. Die Pochtrübe fließt durch die Gräben u, u, in die Sümpfe m, m.*

G.G. *zwei liegende Heerde. Der Schlich wird durch ein kleines Rührwerk i, aufgeschlämmt, welches von dem kleinen Wasserrade s in Bewegung gesetzt wird. Die Pochtrübe fließt durch die Gräben u, u in die Sümpfe m, m, m.*

g, g' *Eine Wasserrinne, die der ganzen Länge nach durch das Gebäude läuft, und vermittelst der kleinen Zweigkanäle h,h die einzelnen Theile des Waschwerks nebst dem nöthigen Wasser versorgt. – Die Sümpfe m, m, m nehmen die Pochtrübe der verschiedenen Waschwerke auf und bilden ein ausgedehntes Labyrinth. Aber die Pochtrübe der verschiedenen Apparate tritt nicht an denselben Punkten in dies Labyrinth ein, sondern man sucht dies so einzurichten, daß in jeden Sumpf stets möglichst gleichartige Schlämme eintreten. Aus den Sümpfen fließt das Wasser in große Behälter, die außerhalb des Pochwerks liegen, in diesen setzt dann das Wasser bei längerem Stehen auch die feinsten aufgeschlämmten Theilchen ab.*

Lith. Atelier v. F.E. Peller in Berlin.

stellt werden. Man mengt sie, gattirt sie, darauf nach bestimmten als passend bewährten Verhältnissen und setzt, wenn es nöthig ist, zur Beschickung, noch verschiedene fremdartige Stoffe hinzu. Die so aufbereiteten Schmelzhaufen werden nun in den Oefen verschmolzen.

Die mechanische Vorbereitung, die sogenannte Aufbereitung, der Erze gehört bei der Gewinnung gewisser Metalle zu den wichtigsten Operationen. Sie muß mit viel Einsicht in die Art des Erzes ausgeführt werden. Verfahrungsarten, die an einem Orte das beste Resultat liefern, können an einem andern Orte völlig mißlingen, wo das Erz nicht denselben Aggregatzustand zeigt und von abweichender Gangart begleitet ist.

Die beigefügte Tafel zeigt eine perspectivische Ansicht eines Poch- und Waschwerkes zur mechanischen Vorbereitung mit den verschiedenen oben beschriebenen Schlämmungs-Apparaten. Man kann hier den Weg durch die verschiedenen Kanäle (Gräben) und die Anordnung der Absatzbecken (Sümpfe) verfolgen, welche gewöhnlich unter dem Fußboden der Werkstatt liegen. Diese Kanäle und Becken bilden ein ungeheures Labyrinth, dessen verschiedene Theile entsprechend den verschiedenen Schlämmungsapparaten, sich in den Punkten vereinigen, wo die schlammigen Gewässer ziemlich dieselben Stoffe mit sich führen. Ein und dasselbe Wasserrad **RR'** setzt alle die verschiedenen Apparate in Bewegung.

Mangan.

Aequivalent: Mn = 344, 7.

§ 746. Das Mangan läßt sich im metallischen Zustande durch Reduktion eines seiner Oxyde mittelst Kohle bei einer hohen Temperatur erhalten. Man glüht hiezu kohlensaures Manganoxydul heftig in einem verschlossenen Tiegel; das so erhaltene reine und sehr dichte Manganoxydul wird mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Holzkohle und $\frac{1}{10}$ geschmolzenen Borax innig gemengt. Es wird nun in einem gefütterten Kohlentiegel mittelst eines Gebläsefeuers so stark als möglich erhitzt. Der Zusatz von Borax bezweckt die leichtere Vereinigung der kleinen Metallkügelchen in eine einzige Masse. So dargestellt enthält das Metall noch eine gewisse Menge Kohlenstoff und verhält sich zum reinen Mangan, wie das Gußeisen zum Schmiedeeisen. Zu seiner Reinigung schmilzt man es noch einmal in einem kleinen gut verschlossenen Porcellantiegel mit etwas kohlensaurem Manganoxydul; das Ganze stellt man in einen verkitteten irdenen Tiegel (Fig. 451). Das so gereinigte Mangan besitzt eine gewisse Geschmeidigkeit. Es läßt sich feilen, aber es zerspringt unter einem starken Hammerschlage. Sein Bruch ist grau und einer gewissen Art von Gußeisen ähnlich. Seine Dichtigkeit ist ungefähr 8,0. Es ist eben so schwer schmelzbar (strengflüssig) wie Eisen.

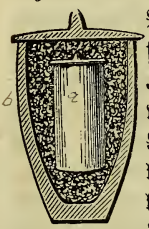


Fig. 451.

Das Mangan zieht den Sauerstoff sehr begierig an; an feuchter Luft läuft es rasch an und bedeckt sich darauf schnell mit einer dunkelbraunen Schicht von Oxydhydrat. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird das Wasser vom Mangan langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt. Wenn man auf ein Stück Mangan bläst, so bemerkt man den eigenthümlichen widerlichen Geruch, der sich entwickelt, wenn man ein Kohlenmetall in einer verdünnten Säure auflöst. Bei 100° zersetzt das Mangan das Wasser sehr schnell. Bei seiner Aufbe-

wahrung muß man es gegen Luftzutritt schützen. Gewöhnlich bewahrt man es, wie Kalium unter Steinöl auf, zweckmäßiger in einer zugeschmolzenen Glasröhre.

Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff.

§ 747. Wir kennen fünf verschiedene bestimmte Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff: die erste Verbindung, MnO, ist eine kräftige Basis; die zweite, Mn^2O^3, ist eine sehr schwache Basis; die dritte, MnO^2 ist weder eine Säure, noch eine Basis; die vierte, MnO^3 und die fünfte, Mn^2O^7 sind wahre Säuren.

Manganoxydul. MnO.

§ 748. Man erhält das Manganoxydul durch Reduktion eines höheren Manganoxydes mittelst Wasserstoffgas, oder durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul bei abgehaltener Luft. Man legt zu diesem Zwecke das kohlensaure Manganoxydul in die Kugel A des Glasrohrs ab (Fig. 452), läßt durch dies Rohr gut getrocknetes Wasserstoffgas hindurchstreichen. Wenn alle Luft völlig aus dem Rohr verdrängt ist, so erwärmt man die Kugel A mit einer Weingeistlampe; das Salz verliert nun seine Kohlensäure und hinterläßt Manganoxydul. Die Gegenwart des Wasserstoffgases hat nur den Zweck die Berührung des Oxyduls mit dem atmosphärischen Sauerstoff und dessen höhere Oxydation zu verhindern. Man schließt dann vor der Lampe die ausgezogenen Theile b und c des Rohrs (Fig. 453). So erhalten stellt das Manganoxydul ein sehr zartes hellgrünes

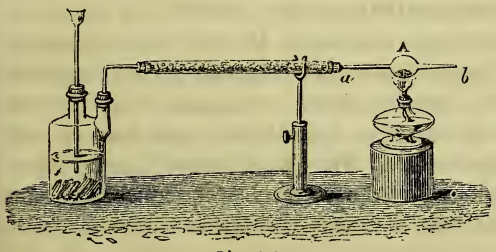


Fig. 452.

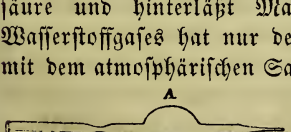


Fig. 453.

Pulver dar, was sich an der Luft sehr leicht höher oxydirt, falls nicht stärker erhitzt wurde, als im eben beschriebenen Versuche. In einem viel dichteren Zustande und weniger leicht veränderlich erhält man es durch starkes Glühen des kohlensauren Salzes in einem Porcellanrohr.

Wenn man in einem Gebläsefeuer natürliches Mangansuperoxyd oder kohlensaures Manganoxydul, fest in einen Kohlentiegel gestampft, erhitzt, so erhält man schön grünes Oxydul als eine dichte Masse, die sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. An der Oberfläche ist dasselbe bisweilen mit einer Haut von reducirtem Metall überzogen; die Reduction des Oxyduls wird aber durch Cämentation nicht nach innen fortgepflanzt, sondern erfolgt nur bei unmittelbarer Berührung zwischen Oxyd und Kohle.

Das Manganoxydul ist eine kräftige Basis; es wird durch reines Kali aus seinen Auflösungen als weißes Hydrat gefällt; dieses verwandelt sich aber unter Absorption von Sauerstoff rasch in braunes Sesquioxydhydrat.

Mangansesquioxyd. Mn^2O^3.

§ 749. Das Mangansesquioxyd, Mn^2O^3, kommt natürlich krystallisirt vor, sowohl wasserfrei, (Braunit,) als auch hydratisch, Mn^2O^3HO, (Graubraunstein, Manganit,) vor. Es ist im Ansehn dem Superoxyde sehr ähnlich, mit dem es auch häufig gemengt vorkommt. Aber diese beiden Oxyde unterscheiden sich leicht durch die Farbe ihres Pulvers, welches vom Superoxyde dunkelgrau, vom Sesquioxydhydrate braun ist.

Mangansuperoxyd. MnO^2.

§ 750. Das Mangansuperoxyd, auch Manganbioxyd genannt, kommt am häufigsten von allen Manganoxyden vor. Es ist aber auch das werthvollste, weil es mit Chlorwasserstoffsäure die größte Menge von Chlor liefert. Es kommt in der Natur in dunkelgrauen, metallglänzenden, langen Prismen (Weichbraunstein oder Pyrolusit genannt) vor. Künstlich erhält man es als Hydrat durch Zersetzung von mangansaurem

Kali mit heißem Wasser; oder man leitet Chlorgas auf kohlensaures Manganoxydul, was man in Wasser suspendirt hat. Das Hydrat stellt so erhalten ein dunkelbraunes Pulver dar.

Wenn man Mangansuperoxyd in einer irdenen Retorte so lange erhitzt, bis es keinen Sauerstoff mehr entwickelt, so erhält man ein rothbraunes Pulver, welches 27,3% Sauerstoff enthält. Seine Formel ist Mn^3O^4, die man auch $MnO\,Mn^2O^3$ schreiben kann, da Säuren aus diesem rothbraunen Pulver MnO auflösen und Mn^2O^3 zurücklassen. Dies Manganoxydoxydul kommt auch natürlich krystallisirt vor (Hausmannit oder Glanzbraunstein).

Außer diesen Verbindungen findet sich in der Natur noch eine, entsprechend der Formel Mn^3O^5 Schwarzbraunstein oder Psilomelan genannt.

Manganfäure und Uebermanganfäure MnO^3 u. Mn^2O^7.

§ 751. Diese beiden Manganfäuren erhält man durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Aetzkali bei Gegenwart von Sauerstoff oder von solchen Stoffen, die leicht Sauerstoff abgeben. Wenn man gleiche Theile sehr fein zertheiltes Mangansuperoxyd und Aetzkali bei abgehaltener Luft erhitzt und die geschmolzene Masse in wenig kaltem Wasser aufnimmt, so erhält man eine grüne Lösung und als Rückstand ein braunrothes Pulver, ein Gemenge von Mangansuperoxyd mit Sesquioxyd. Die grüne Lösung enthält mangansaures Kali $KO + MnO^3$ nebst überschüssigem Aetzkali. Ein Theil des Superoxydes wird dabei zersetzt und zu Sesquioxyd, Mn^2O^3 reducirt; der dadurch abgeschiedene Sauerstoff tritt an einen anderen Theil des Superoxydes und bildet damit Manganfäure MnO^3. Bei jener Darstellung wird die Ausbeute an mangansaurem Kali noch reicher, wenn man bei dem Erhitzen die Luft zutreten läßt oder die Erhitzung in einem Sauerstoffgasstrome vornimmt. Man mischt 1 Th. höchst fein gepulvertes Mangansuperoxyd und 1 Th. Aetzkali in möglichst wenig Wasser gelöst. Die in einer Porcellanschaale getrocknete Masse bringt man in Stückchen in ein weites Rohr von hartem Glase, das mit einer kleinen Retorte, worin sich chlorsaures Kali befindet, in Verbindung steht. Man

erhitzt das Rohr zum dunklen Rothglühen, während man gleichzeitig durch Erhitzen des chlorsauren Kali einen Strom von Sauerstoff durch das Glasrohr strömen läßt. Wenn dies lange genug fortgesetzt ist, so löst man die Masse in kaltem Wasser auf; die schön smaragdgrüne Lösung filtrirt man durch etwas Asbest, den man in eine Trichterröhre gesteckt hat. Man läßt die Flüssigkeit nun unter der Luftpumpe über einer Schaale mit concentrirter Schwefelsäure verdampfen. So erhält man schön grüne Krystalle von mangansaurem Kali, zwischen denen sich zwar gewöhnlich auch farblose Krystalle von Kalihydrat finden, die sich indessen leicht durch Auslesen entfernen lassen. Die Mutterlauge an den Krystallen läßt man von einer unglasirten Porcellanplatte absorbiren.

Diese grünen Krystalle von mangansaurem Kali, $KO+MnO^3$ lösen sich in ziemlich concentrirter Kalilauge unzersetzt auf und lassen sich aus dieser Lösung wieder krystallisirt erhalten. Bringt man sie aber in reines Wasser, so erfolgt sogleich eine Zersetzung; man erhält eine schöne rothe Lösung und einen braunen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat. Die rothe Lösung enthält nun *übermangansaures Kali* $KO+Mn^2O^7$. Diese leichte Zersetzung der Mangansäure, selbst in Verbindung mit einer so starken Basis wie Kali macht die Darstellung der isolirten Säure unmöglich.

Erhitzt man Manganhyperoxyd in Berührung mit Sauerstoff, mit Natron oder Baryt, so erhält man deren grüne mangansaure Salze. Der mangansaure Baryt ist ein grünes in Wasser fast unlösliches Pulver.

Wenn man das grüne geschmolzene Gemenge von mangansaurem Kali mit Aetzkali und Manganoxyd in heißem Wasser löst und das Ganze einige Zeit mit dem Rückstande sieden läßt, so erhält man eine intensiv rothe Lösung, die, durch Asbest filtrirt, nach dem Verdunsten unter der Luftpumpe, dunkelrothe prismatische Krystalle von übermangansaurem Kali giebt. Um es aber in etwas beträchtlicher Menge zu erhalten, verfährt man am einfachsten auf folgende Weise: Man mengt 1 Th. höchst fein gepulvertes Manganhyperoxyd mit 1 Th. chlorsaurem

Kali; ferner löſt man 1¼ Th. Aetzkali in möglichſt wenig Waſſer und trägt in dieſe Löſung jenes Gemenge ein; den ſo erhaltenen Teig trocknet man in einer Porcellanſchale ein. Während des Eintrocknens bildet ſich eine beträchtliche Menge von manganſaurem Kali. Man bringt die Maſſe nun in einen irdenen Tiegel, den man langſam zum Dunkelrothglühen erhitzt. Dann läßt man die Maſſe mit Waſſer in einem Kolben ſieden. Die rothe Löſung wird durch Asbeſt abfiltrirt, in einer Porcellanſchale abgedampft, die mit der Spirituslampe erhitzt wird. Nach gehörigem Abdampfen giebt ſie dann beim Erkalten Kryſtalle von übermanganſaurem Kali. Zur Reinigung löſt man es noch einmal in möglichſt wenig ſiedendem Waſſer und läßt es wieder kryſtalliſiren. Bei 15° fordert 1 Th. Salz 16 Th. Waſſer zur Löſung, in heißem Waſſer iſt es leichter löslich.

Aus einer heißen Löſung von übermanganſaurem Kali und ſalpeterſaurem Silberoxyd ſetzen ſich beim Erkalten ſchöne Kryſtalle von übermanganſaurem Silberoxyd ab. Mittelſt dieſes Salzes laſſen ſich von den meiſten andern Metalloxyden übermanganſaure Salze erhalten durch doppelte Zerſetzung mittelſt des betreffenden Chlormetalls. Man reibt das übermanganſaure Silberoxyd mit dem Chlormetalle in dem gehörigen Verhältniſſe zuſammen, ſo daß alles Chlor mit allem Silber gerade auf Chlorſilber bildet, was man entweder durch Abſetzen oder mittelſt Filtration durch Asbeſt abſcheidet.

Um die freie Uebermanganſäure zu erhalten, zerſetzt man übermanganſauren Baryt durch tropfenweiſe zugeſetzte Schwefelſäure; man läßt den ſchwefelſauren Baryt abſetzen und erhält ſo eine ſchön rothe Löſung der Säure, die ſich aber ſehr leicht, ſelbſt ſchon in der Kälte, zerſetzt.

Organiſche Subſtanzen zerſetzen die manganſauren und übermanganſauren Verbindungen ſehr raſch, indem ſie dieſen Säuren einen Theil ihres Sauerſtoffs entziehen. Man darf aus dieſem Grunde ihre Löſungen nie durch Papier filtriren. Wenn man eine rothe Löſung von übermanganſaurem Kali, die überſchüſſiges Kali enthält, auf ein Papierfilter gießt, ſo

geht gewöhnlich eine grüne Lösung von mangansaurem Salze durch. Ist die Lösung sehr verdünnt, oder filtrirt sie sehr langsam, so geht die Lösung auch wohl ganz farblos durch, während sich das Papier stark braun färbt durch Mangansuperoxydhydrat, was sich in den Poren des Papiers abgesetzt hat.

Wenn man in eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali eine concentrirte Lösung von Aetzkali gießt, so ändert die Flüssigkeit ihre Farbe; sie wird zuerst violett und dann schön smaragdgrün. Das übermangansaure Kali verwandelt sich in mangansaures Kali und eine doppelt so große Menge von Kali als vorher tritt in die Verbindung ein:

$$(KO + Mn^2O^7) + KO = 2(KO + MnO^3) + O.$$

Der abgeschiedene Sauerstoff entweicht, wenn die Lösung stark verdünnt ist, nur zum sehr kleinen Theile. Diese Reduction ist hier als die Wirkung der kräftig basischen Eigenschaften des Kali's zu betrachten, was sich so viel als möglich zu sättigen strebt. Der Farbenwechsel der Lösung erfolgt nicht plötzlich; wenn man das Kali in kleinen Portionen zusetzt, so durchläuft die Flüssigkeit alle Stufen von Violett vom Roth bis zum Grün.

Wie wir oben sahen, zerfällt eine Lösung von mangansaurem Kali durch Kochen in Manganoxydhydrat und in übermangansaures Kali; nur darf die Lösung nicht sehr concentrirt sein. Die Verwandlung des grünen mangansauren Salzes in rothes übermangansaures Salz findet schon in der Kälte ohne sichtbare Ausscheidung von Superoxyd statt, wenn man die grüne Lösung nur hinlänglich stark mit Wasser verdünnt oder länger an der Luft stehen läßt, oder auch einen Strom von Sauerstoffgas hindurchleitet. Wegen dieses Farbenwechsels hat man das mangansaure Kali früher mineralisches Chamäleon genannt.

Ein Zusatz von Säuren, selbst von Kohlensäure, beschleunigt die Umwandlung der Mangansäure in Uebermangansäure; fügt man eine stärkere Säure im Ueberschuß hinzu, so entfärbt sich die Lösung gänzlich, und unter Entwicklung von Sauerstoffgas bildet sich ein Manganoxydulsalz.

Unter den Sauerstoff-Verbindungen des Mangans bilden nur zwei mit Säuren Salze. Diese basischen Oxyde sind: das Manganoxydul und das Mangansesquioxyd.

Manganoxydulsalze.

§ 752. Die Manganoxydulsalze sind meistens blaß rosenroth oder amethystroth gefärbt. Ihre Lösung giebt mit Kali und Natron einen weißen Niederschlag von Manganoxydulhydrat, der sich an der Luft rasch bräunt, und zwar um so schneller, je mehr der Niederschlag mit der Luft in Berührung kommt. Ammoniak fällt ebenfalls Oxydulhydrat, die Fällung ist aber ähnlich wie die der Magnesia (§ 538) durch Ammoniak unvollständig. Enthielt die Manganlösung Ammoniaksalze oder freie Säure, so daß das zugesetzte Ammoniak mit der Säure zuerst Ammoniaksalz bildet, so wird das in der Lösung befindliche Doppelsalz von Manganoxydul und Ammoniak durch dies letztere nicht mehr gefällt. War die Manganoxydullösung neutral, so erhält man beim ersten Zusatze von Ammoniak einen weißen Niederschlag von Oxydulhydrat, die Säure des Manganoxydulsalzes hat dann aber bald mit dem Ammoniak hinlänglich viel Ammoniaksalz gebildet, um eine weitere Fällung zu verhindern; setzt man dann Ammoniak im Ueberschuß hinzu, und hat der weiße Niederschlag sich noch nicht zu braunem Sesquioxydhydrat oxydiren können, so löst sich alles wieder auf. An der Luft setzt sich aus dieser Lösung unter Absorption von Sauerstoff rasch alles Mangan als Sesquioxydhydrat ab.

Kohlensaure Alkalien geben in Lösungen von Manganoxydulsalzen einen schmutzig weißen Niederschlag; Kaliumeisencyanür fällt sie rosenroth; Schwefelwasserstoff fällt sie gar nicht, sobald nur der mindeste Ueberschuß von Säure vorhanden ist; die Sulfhydrate der Alkalien fällen aber gelblichröthliches Schwefelmangan.

Schwefelsaures Manganoxydul.

§ 753. Man erhält dies Salz durch Erhitzen von natürlichem Manganſuperoxyd mit concentrirter Schwefelſäure, wobei ſich Sauerſtoffgas entwickelt. Auch der bei Bereitung von Sauerſtoffgas bleibende geglühte Rückſtand von rothem Manganoxyd läßt ſich hierzu benutzen; oder man zerſetzt das bei der Chlorentwickelung aus Salzſäure und Manganſuperoxyd beiläufig erhaltene Manganchlorür mit Schwefelſäure. Je nach der Temperatur, bei der das Salz kryſtalliſirt, nimmt es verſchiedene Mengen von Waſſer auf und verſchiedene Kryſtallformen an: Unter 6° kryſtalliſirt das Salz $MnO + SO^3 + 7\,HO$, iſomorph mit dem Salze: $FeO + SO^3 + 7\,HO$. Zwiſchen 6—20° kryſtalliſirt das Salz $MnO + SO^3 + 5\,HO$, iſomorph mit dem Salze: $CuO + SO^3 + 5\,HO$. Zwiſchen 20—30° erhält man ein Salz $MnO + SO^3 + 4\,HO$, iſomorph mit dem Salze $FeO + SO^3 + 4\,HO$.

Kohlenſaures Manganoxydul.

§ 754. In der Natur findet ſich dieſes Salz in Rhomboëdern, deren Winkel mit denen des kohlenſauren Kalks faſt ganz übereinkommen; die Kryſtalle ſind gewöhnlich roſenroth oder blaßviolett gefärbt. Sie ſind meiſtens kein reines kohlenſaures Manganoxydul, ſondern enthalten gewöhnlich auch etwas kohlenſaures Eiſenoxydul und kohlenſauren Kalk, doch in ganz wechſelnder unbeſtimmter Menge, wodurch die Kryſtallform aber nicht geändert wird; was alſo auch den Iſomorphismus zwiſchen Eiſen- und Mangan-Oxydul zu erkennen giebt. Das aus Löſungen von Manganchlorür oder von ſchwefelſaurem Manganoxydul durch kohlenſaures Natron gefällte kohlenſaure Manganoxydul iſt ein ſchmutzig weißes Pulver, welches ſich in kohlenſäurehaltigem Waſſer auflöſt.

Durch Auflöſung deſſelben in anderen Säuren kann man leicht beliebige andere Manganoxydulſalze erhalten.

Manganfesquioxydfalze.

§ 755. Das Manganfesquioxyd verbindet sich zwar mit Säuren, doch haben diese Salze keine große Beständigkeit. Manganoxydhydrat löst sich in schwach erwärmter Schwefelsäure zu einer schön rothen Flüssigkeit, die mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak versetzt, beim Verdunsten oktaëdrische Krystalle eines sogenannten Manganalauns $= Mn^2O^3 + 3SO^3 + KO + SO^3 + 24HO$ liefert. Die Entstehung dieser Verbindung beweist, daß man das Manganfesquioxyd als ein besonderes Oxyd, isomorph der Thonerde zu betrachten hat, und nicht als eine Verbindung von Oxydul und Superoxyd. Leicht oxydirbare Substanzen reduciren das Oxydsalz rasch zu Oxydulsalz, wobei sich die Lösung entfärbt. Man benutzt dies Verhalten bisweilen um zu erkennen, ob die Oxydation eines Körpers vollständig statt gefunden hat, z. B. um in Schwefelsäure schweflige Säure, um in Salpetersäure salpetrige Säure zu erkennen.

Schwefelmangan.

§ 756. Wasserhaltiges Schwefelmangan erhält man durch Fällung einer Manganoxydullösung mit Kalium- oder Ammonium-Sulfhydrat, als ein blaßgelbrothes Pulver, welches sich in Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auflöst. Wasserfrei erhält man das Schwefelmangan durch Glühen von Superoxyd mit Schwefel, wobei sich schweflige Säure entwickelt:

$$MnO^2 + 2S = MnS + SO^2.$$

Erst zuletzt steigert man die Hitze bis zum Glühen, um allen überschüssigen Schwefel zu verjagen. Auf diese Weise erhält man indessen fast stets ein Gemenge von Oxydul und von Schwefelmangan. Will man letzteres rein erhalten, so zersetzt man glühendes Manganoxyd durch Dämpfe von Kohlensulfid.

Manganchlorür und Manganchlorid.

§ 757. Manganchlorür erhält man durch Erhitzen von natürlichem Superoxyde mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlorgas. Durch den Eisengehalt des Superoxydes wird das so erhaltene Chlorür stets mit etwas Eisenchlorid verunreinigt. Um dies abzuscheiden verdampft man die Lösung vollständig zur Trockne, um alle freie Säure zu verjagen; nimmt den Rückstand wieder in Wasser auf und läßt dann die Lösung mit etwas kohlensaurem Manganoxydul einige Zeit kochen, wodurch das letzte Eisensesquioxyd vollständig gefällt wird.

Das Manganchlorür krystallisirt mit 4 Aeq. Krystallwasser. Bei 100° giebt es 2 Aeq. Wasser ab; bei höherer Temperatur wird es wasserfrei und geräth endlich in feurigen Fluß. Schmilzt man es bei Luftzutritt, so treibt der Sauerstoff das Chlor aus und es bleibt Oxyd zurück. Man hat versucht dies Verhalten zu benutzen, um aus dem Manganchlorür, was man in den Chlorkalkfabriken in so ungeheuren Mengen erhält, etwas Vortheil zu ziehen: man röstete das Manganchlorür in einem Flammofen und leitete die stark chlorhaltigen Gase in die zur Chlorkalkbereitung bestimmten Kammern. Diese bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführte Röstung lieferte als Rückstand Mangansesquioxyd, was nun durch Behandlung mit Salzsäure wiederum eine neue Portion Chlor lieferte. Indessen giebt es nur halb so viel Chlorgas als eine gleiche Portion Superoxyd. Da ferner diese Arbeiten zu bedeutende Kosten verursachen, so hat man dies Verfahren ganz aufgegeben.

§ 758. Manganchlorid, Mn^2Cl^3 erhält man durch kaltes Auflösen von Sesquioxyd in Chlorwasserstoffsäure. Die so erhaltene rothe Lösung entwickelt beim Erhitzen Chlorgas und wird zu Manganchlorür.

Bestimmung des Mangans; Scheidung desselben von den bisher betrachteten Metallen.

§ 759. Gewöhnlich fällt man das Mangan aus seinen Lösungen im Kochen durch kohlensaures Natron als kohlensaures Manganoxydul, was dann mit siedendem Wasser gut ausgewaschen und bei starker Rothglühhitze in rothes Manganoxyd, Mn^3O^4, verwandelt und als solches gewogen wird. 100 Th. desselben enthalten 72, 11 Mangan. Das kohlensaure Manganoxydul wird nämlich, wohl getrocknet, mit dem Filter im Platintiegel geglüht, worauf man den Tiegel mit seinem Deckel in einen kleinen irdenen Tiegel stellt und darin noch einmal zum heftigen Rothglühen erhitzt. Enthält eine Flüssigkeit, aus der das Mangan gefällt werden soll, viele Ammoniaksalze, so muß man sie mit kohlensaurem Natron mit Ueberschuß versetzen, eindampfen und dann wieder in Wasser aufnehmen.

§ 760. Von den Alkalien trennt man das Mangan entweder durch kohlensaures Natron oder durch Ammoniumsulfhydrat. Das durch Letzteres gefällte Schwefelmangan muß mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen werden. Man löst den Niederschlag dann wieder in einer Säure und fällt ihn mit kohlensaurem Natron.

Um Mangan von Baryt und Strontian zu trennen fällt man die beiden Letzteren mit schwefelsaurem Natron als schwefelsaure Salze. Von Kalk und Magnesia scheidet man das Mangan auch durch Ammonsulfhydrat; die Magnesia haltende Lösung muß hiebei nur zweckmäßig verdünnt werden.

Von Thonerde und Beryllerde kann man das Manganoxydul leicht durch Aetzkali trennen, welches im Ueberschusse zugesetzt jene beiden Erden, zumal nach einigem Kochen leicht auflöst, während das Mangan als Sesquioxydhydrat gefällt wird.

Untersuchung der Oxyde des Mangans.

§ 761. Ueberall wo das Chlorgas in beträchtlicher Menge entwickelt wird, wie z. B. in Chlorkalkfabriken, so wie bei Bereitung des Bleichwassers für die Leinenbleichereien, ist der

Verbrauch von Mangansuperoxyd so beträchtlich, daß es von großer praktischer Wichtigkeit wird, die im Handel vorkommenden Sorten von Braunstein auf ihre größere oder geringere Brauchbarkeit zur Chlorentwickelung zu prüfen; da das käufliche Superoxyd, der Braunstein, stets mit bald mehr, bald weniger Gangart und Mangansesquioxyd gemengt ist, so fragt es sich, wie der Techniker möglichst leicht bestimmen kann, wie viel Chlor ein gegebenes Gewicht Braunstein mit Salzsäure liefern kann.

Aus 3,98^{gr} reinem Mangansuperoxyd kann mit Salzsäure 1 Liter trocknes Chlorgas (bei 0° und 760^{mm} Druck) erhalten werden. Fängt man diese Menge von Chlorgas in einer verdünnten Kalilösung auf und fügt man dann so viel Wasser zu, daß das ganze einen Liter beträgt, so erhält man natürlich eine Lösung die genau ihr gleiches Volum Chlor enthält, also 100 Grad am Chlorometer zeigen muß. Die Lösung, welche man erhalten hat, indem man das aus 3,98^{gr} käuflichem Braunstein mit Salzsäure entwickelte Gas in eine schwache Kalilösung leitete, deren Volum dann auch auf ein Liter gebracht wurde, wird weniger Chlor enthalten, als wenn ganz reines Mangansuperoxyd angewandt wäre. Bestimmt man nun den Chlorgehalt in derselben nach den gewöhnlichen chlorometrischen Proben (§ 572), so ergiebt sich damit natürlich auch der Werth des probirten Oxydes. Gesetzt z. B. man finde auf chlorometrischem Wege für die Lösung 60°, so schließt man daraus, daß bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen von reinem Superoxyde und vom probirten Oxyde die damit zu erhaltenden Mengen von Chlor sich verhalten wie 100: 60. Um also eben so viel Chlor zu erhalten, wie man mit 1 Kilogramm reinem Superoxyde erhält, muß von dem von 60° statt 1 Kilogr.: $\frac{100}{60} = 1.67^{Kil.}$ nehmen.

§ 762. Man greift aus verschiedenen Stellen der Masse ohne zu wählen kleine Stücke heraus, die vereinigt, als eine Probe von mittlerem Gehalt der Masse angesehen werden können. Von dieser sehr fein gepulverten Masse wägt man genau 3,98 ab, die man in den kleinen Kolben A (Fig. 454) bringt, der

etwa 5 Centimeter im Durchmesser hat. Durch den Kork des Kolbens führt ein gebogenes Gasleitungsrohr das Gas in den Kolben B der bis an den Hals gefüllt etwa ½ Liter faßt; bis dahin wird der Kolben dann mit einer schwachen Kalilauge gefüllt und schief gestellt. In einem Glasrohr, worin der Inhalt von 25 Kubikcentimetern abgemessen und bezeichnet ist, mißt man die gehörige Menge Salzsäure ab, schüttet sie auf den schon im Kölbchen A befindlichen Braunstein und steckt dann den Kork fest auf, worauf man allmählig erwärmt. Das Chlorgas treibt erst die Luft aus dem Kölbchen durch das Rohr in den oberen Raum des Kolbens B, dies Luftvolum ist so gering, daß es die Flüssigkeit noch nicht aus dem Kolben drängt. Zuletzt erhitzt man die Flüssigkeit im Kölbchen A zum Kochen, der Wasserdampf treibt dann alles Chlor vor sich her in den Kolben B, worauf man diesen zurückzieht, um ein Zurücksteigen aus B nach A zu verhüten; die Flüssigkeit in B wird nun chlorometrisch geprüft.

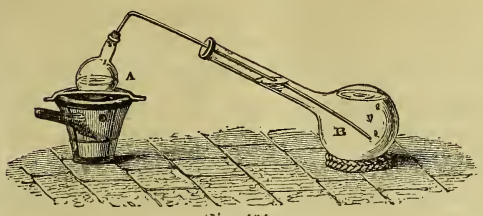


Fig. 454.

§ 763. Statt der Kalilauge kann man in den Ballon B auch eine Lösung von schwefliger Säure füllen, die aber frei von Schwefelsäure sein muß. So wie das Chlor in diese Lösung gelangt, verwandelt es eine bestimmte Menge schweflige Säure in Schwefelsäure. Man setzt hernach Chlorbaryum zu und verjagt alle überschüssige schweflige Säure durch Kochen. Aus der Menge des abfiltrirten und geglühten schwefelsauren Baryts findet sich der proportionale Gehalt des Braunsteins an reinem Superoxyde; 3,98^{gr} reines Mangansuperoxyd müssen 10,65^{gr} schwefelsauren Baryt liefern.

Vor jeder Probe muß man die schweflige Säure prüfen, ob sie auch frei von Schwefelsäure ist; man setzt der Lösung ein paar Tropfen von Chlorbaryum zu, wodurch kein Niederschlag hervorge-

bracht werden darf. Man kann der schwefligen Säure vor ihrer Aufbewahrung gleich Chlorbaryum zusetzen. Wenn dann durch Absorption von Sauerstoff aus der schwefligen Säure Schwefelsäure gebildet wird, so wird diese gleich als schwefelsaurer Baryt abgeschieden, und man braucht dann nur die klare Flüssigkeit abzugießen, wenn man sie zur Probe gebrauchen will.

Die beste Anordnung dieses Versuches ist aber in Fig. 455 angegeben. In den Ballon A bringt man Wasser, was durch Auskochen von Luft befreit ist, worin man eine passende Menge Chlorbaryum auflöst. Durch dies Wasser leitet man bis es erkaltet ist, einen Strom von Wasserstoffgas, welches aus der tubulirten Flasche B entwickelt wird. Wenn alle Luft aus A

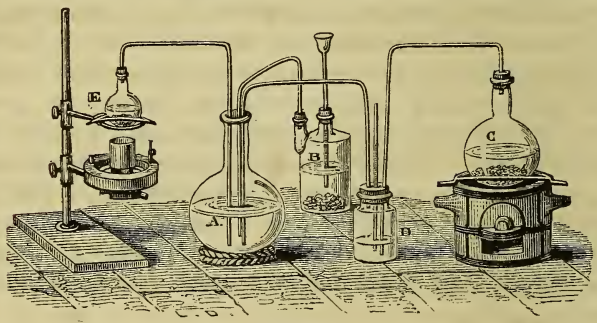


Fig. 455.

durch das Wasserstoffgas verdrängt ist, so läßt man einen Strom von schwefliger Säure einströmen; diese wird im Kolben C durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer entwickelt. Die schweflige Säure wird in der kleinen Flasche D, worin sich wenig Wasser befindet, gewaschen. Endlich erhitzt man in dem Kölbchen E 3,98^{gr} Braunstein mit Salzsäure und leitet das entwickelte Chlorgas in den Ballon A. Hier verwandelt das Chlorgas gleich eine entsprechende Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure, welche dann sogleich als schwefelsaurer Baryt niederfällt. Um dann die überschüssige schweflige Säure zu verjagen, erhitzt man die Flüssigkeit in A zum Kochen, wobei man

aber beständig Wasserstoffgas durchströmen läßt. Der schwefelsaure Baryt wird nun abfiltrirt.

§ 764. Man kann das sehr fein geriebene Manganoxyd auch mit einer Auflösung von Oxalsäure erhitzen. Dabei giebt das Superoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs an die Oxalsäure ab und verwandelt diese in Kohlensäure, während das so entstandene Manganoxydul sich mit einer andern Portion Oxalsäure zu oxalsaurem Manganoxydul vereinigt. Die entwickelte Kohlensäure kann man in Barytwasser auffangen, es fällt dann kohlensaurer Baryt nieder. Am besten läßt man aber die entwickelte Kohlensäure von einer concentrirten Kalilauge in einem gewogenen Kugelapparate absorbiren; in diesem Falle muß die Kohlensäure aber, bevor sie in das Kali gelangt, mittelst concentrirter Schwefelsäure getrocknet werden.

§ 765. Um den Werth des Braunsteins genau beurtheilen zu können, genügt es aber nicht, die Menge von Chlorgas zu kennen, die er aus Salzsäure entwickeln kann, sondern man muß auch die Menge von Salzsäure bestimmen, die zur Entwickelung jener Menge von Chlorgas nöthig ist. Wenn der Braunstein reines Superoxyd ist, so giebt die Hälfte der nöthigen Säure ihr Chlor ab. Wenn aber der Braunstein reines Sesquioxyd ist, so wird nur aus einem Drittel der Säure das Chlor frei werden. Um dieselbe Menge von Chlor zu erhalten, muß man also im letzten Falle anderthalbmal so viel Salzsäure nehmen als im ersten. Enthält der Braunstein endlich noch beigemengte Gangart von einem Kalkstein, oder Baryt oder Eisenoxyd, so werden diese Basen einen Theil der Salzsäure binden, der also auch nicht zur Chlorentwickelung beiträgt. Um den Verbrauch an Salzsäure zu bestimmen, muß man zuerst durch einen besondern Versuch die Menge der wasserfreien Säure in den 25 Cubikcentimetern Salzsäure, die man anwendet, bestimmen. Darauf behandelt man 3,98^{gr} Braunstein mit 25 Cub. Centim. Salzsäure. Man erhitzt den kleinen Kolben, der die Mischung enthält, allmählig; das Entwickelungsrohr leitet das Gas aus dem kleinen Kolben in eine kleine Vorlage, deren Wände nur mit Wasser benetzt sind; das Chlorgas ent-

weicht frei in die Luft, während sich die geringe Menge Salzsäure, welche verdampfte, hier verdichtet. Wenn sich kein Chlor mehr entwickelt, so gießt man, was sich in der Vorlage verdichtete, in den Kolben zurück, und verdünnt dann das Ganze mit Wasser, daß es einen halben Liter bildet. Um nun die Menge der noch vorhandenen freien Säure zu bestimmen, setzt man eine titrirte Auflösung von Kali zu, bis der Niederschlag von Manganoxydulhydrat, der bei Zusatz jedes Tropfens entsteht, sich nicht mehr wieder auflöst beim Umschütteln. Dieser Versuch ergiebt die Menge von wasserfreier Salzsäure, die von 3,98^{gr} Braunstein nicht zersetzt wurde, sondern frei übrig blieb; nach dem Ergebnisse der früheren Bestimmung des Gehaltes der Salzsäure an wasserfreier Säure kann man dann leicht berechnen, wieviel von den 25. Cub. Cent. Salzsäure überschüssig vorhanden und wieviel wirklich verbraucht war.

Eisen.

Aequivalent: Fe = 350.

§ 766. Kein Metall ist den Menschen durch seine vielfache Benutzung so wichtig und so unentbehrlich geworden als das Eisen. Es wird in drei verschiedenen Zuständen angewandt:

1) Als weiches Eisen oder Schmiedeeisen.
2) Als Stahl.
3) Als Gußeisen.

Stahl und Gußeisen sind kein reines Eisen, sondern Verbindungen von Eisen mit kleinen, aber wechselnden Mengen von Kohle und Silicium.

Das weiche Eisen oder Stabeisen des Handels ist auch kein chemisch reines Eisen. Es enthält eine geringe Menge von Kohle und oft Spuren von Phosphor und Schwefel, die dann von merklichem Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens sind.

Das Eisen was zu kleinen Schlosserarbeiten verbraucht wird, ist beinahe reines Eisen, am reinsten ist aber das, was zu den feinsten Drähten, wie z. B. Clavierdraht, ausgezogen wird, denn nur sehr reines Eisen läßt sich fein ausziehen.

Um chemisch reines Eisen zu erhalten nimmt man Clavierdraht, schneidet ihn in Stücke von gleicher Länge, aus denen man kleine Bündel macht. Diese werden an ihrer Oberfläche etwas oxydirt, entweder dadurch, daß man sie einige Augenblicke an der Luft erhitzt, oder besser in einem Porzellanrohr, durch welches ein Strom von Wasserdampf durchgeleitet wird. Diese oxydirten Bündel bringt man in einem Porzellantiegel mit ein wenig Glaspulver, und stellt das Ganze in einen hessischen Tiegel, den man äußerlich mit Thon verstreicht. Wenn man nun in einem Windofen gehörig stark erhitzt, so werden die dem Eisen noch beigemengten geringen Mengen von Kohle, Schwefel, Phosphor, Kiesel u. s. w. durch den Sauerstoff des Eisenoxydes verbrannt; sie werden dann mit dem übrigen Eisenoxyde von der geschmolzenen Glasmasse aufgenommen und bilden damit eine Schlacke, unter welcher sich, wenn die Hitze stark genug war, das reine geschmolzene Eisen als ein Kuchen ansammelt. Das reine Eisen ist weißer als das Eisen des Handels; es ist auch geschmeidiger, aber es hat eine geringere Zähigkeit.

Auch durch Reduction eines reinen Eisenoxydes mittelst Wasserstoffgas kann man reines Eisen erhalten. Diese Reduction erfolgt schon bei sehr niedriger Temperatur, nämlich bei dunkler Rothglühhitze; es kann dazu der kleine Apparat (Fig. 452) dienen, den wir bei der Darstellung des Manganoxyduls beschrieben haben. Man erhält dann in der Kugel das metallische Eisen als ein grauschwarzes Metallpulver; soll es aufbewahrt werden, so muß das Glasrohr vor der Lampe an beiden Enden zugeschmolzen werden, während beständig Wasserstoffgas einströmt; sonst zieht das äußerst fein zertheilte Eisen den Sauerstoff der Luft mit solcher Begierde an, daß es sich entzündet; deshalb hat man das so reducirte Eisen pyrophorisches Eisen genannt. Reducirt man aber das Oxyd bei hoher Temperatur

in einem Porcellanrohr, so sintert es dabei zusammen, nimmt Metallglanz an und oxydirt sich dann an trockner Luft nicht mehr.

Völlig reines Eisen erhält man auch durch Erhitzen von Eisenchlorür in einem Strome von Wasserstoffgas. In diesem Falle legt sich das reducirte Eisen wie eine spiegelnde glänzende Schicht an die Glaswände an, worin man bisweilen kleine wohl ausgebildete würfelförmige Krystalle erkennen kann.

§ 767. Das Gefüge im Eisen des Handels ist je nach der Art und Weise, wie es bearbeitet ist, sehr verschieden. Das reine Eisen, welches nach allen Richtungen gleichförmig gehämmert und ausgezogen ist, besitzt ein sehr feines glänzendes Korn, ist es aber in Stäbe ausgezogen, so zeigt es oft in der Richtung der Länge der Stäbe, ein sehr deutlich faseriges Gefüge, was sich leicht erkennen läßt, wenn man einen Stab durch eine starke Drehung zerbricht. Dieses faserige Gefüge wird am Eisen sehr geschätzt, weil ein solches Eisen viel zäher ist und viel bedeutendere Lasten, ohne zu reißen, tragen kann, als das von körnigem Gefüge. Dieses faserige Gefüge gilt zwar allgemein für ein Kennzeichen eines guten Eisens, indessen wissen es die Arbeiter auch mittelmäßigen Eisensorten zu ertheilen. Das Eisen behält sein faseriges Gefüge nicht unbegränzt lange, sondern nimmt mit der Zeit ein körniges oder sogar ein blättriges Gefüge an; besonders rasch geht dies vor sich, wenn das Eisen häufigen Schwingungen unterworfen ist, wie z. B. die eisernen Tragpfosten bei Hängebrücken. Die Zähigkeit des Metalls nimmt dabei gleichzeitig sehr bedeutend ab, so daß dann oft der Bruch des Eisens schon bei einer Belastung erfolgt, welche früher, als das Eisen noch fasriges Gefüge hatte, mit Leichtigkeit von ihm getragen wären. Die Axen von Locomotiven und Wagons auf Eisenbahnen werden nicht selten auf diese Weise verdorben. Die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht des Schmiedeeisens schwankt zwischen 7,7 und 7,9. An Zähigkeit übertrifft das Eisen alle anderen Metalle: ein cylindrischer Eisendraht von 2 Millimeter Durchmesser zerreißt erst bei einer Belastung von 250 Kilogramm.

§ 768. Das Eisen schmilzt erst bei den höchsten Tempe-

raturen, die man mit Windöfen zu erreichen vermag. Durch Aufnahme von etwas Kohlenstoff wird es leichter schmelzbar. Bevor es flüssig wird, nimmt es eine teigartige Beschaffenheit an, wodurch die Krystallisation des Eisens auf dem Wege der Schmelzung sehr schwierig gemacht wird. Läßt man indessen sehr stark erhitzte große Eisenmassen sehr langsam erkalten, wie dies bisweilen bei den mächtigen Eisenstäben statt findet, die beim Baue des Hohofens verwandt werden, so findet man im Innern dieser Massen deutliche Anzeichen von Krystallisation, die auf die Form des Würfels führen. Bei Weißglühhitze wird das Eisen weich genug, um es unter dem Hammer beliebig formen zu können. Zwei weißglühende Eisenstäbe können, ohne daß man ein andres Metall dazwischen bringt, auf einander gelöthet werden. Es genügt hiezu, daß man sie beide weißglühend aufeinander legt und hämmert. Man nennt dies das Schweißen des Eisens. Hiezu müssen aber die zu schweißenden Flächen frei von Oxyd sein. Da sich nun das Eisen, bei Luftzutritt erhitzt, rasch oxydirt, so bestreut der Arbeiter gewöhnlich die Stäbe, welche geschweißt werden sollen, mit etwas Sand, der sich mit dem Oxyde zu einem sehr leicht schmelzbaren Eisensilicate verbindet. Dieses Silicat bedeckt nun wie ein Firniß die Oberfläche des Metalls und schützt es so vor Oxydation; bei der Leichtflüssigkeit des Silicats wird es dann unter den Hammerschlägen vollständig ausgepreßt.

§ 769. Eisen und Nickel sind die einzigen Metalle, die bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend magnetisch sind. Ein Stück reines Eisen wird selbst ein Magnet durch die Berührung oder große Annäherung eines Magneten; die magnetischen Eigenschaften im weichen Eisen verschwinden aber wieder, sobald man den Magneten entfernt. Wenn das Eisen durch Verbindung mit ein wenig Kohlenstoff gehärtet, oder in Stahl verwandelt ist, so wird es zwar langsamer magnetisch, aber es behält nach Wegnahme des Magneten die magnetischen Eigenschaften längere oder kürzere Zeit

Mit Zunahme der Temperatur nehmen die magnetischen Eigenschaften des Eisens sehr rasch ab. Eine hellrothglühende

Eisenkugel äußert auf eine Magnetnadel keine merkliche Wirkung mehr; mit dem Erkalten stellt sich indessen die magnetische Eigenschaft des Eisens wieder her.

§ 770. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man das Eisen in trockner Luft, so wie in trocknem Sauerstoffgas beliebig lange unverändert aufbewahren; an feuchter Luft oxydirt sich das Metall aber rasch und bedeckt sich mit Rost. Dies Rosten des Eisens besteht in einer oberflächlichen Oxydation desselben. Anwesenheit von Kohlensäure fördert das Rosten ganz merklich; in der Luft ist ja stets eine kleine Menge von Kohlensäure enthalten. Bei Anwesenheit von Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff, verwandelt sich das Eisen zuerst in kohlensaures Eisenoxydul, welches dann mehr Sauerstoff absorbirt und sich in Oxydhydrat verwandelt unter Verlust der Kohlensäure; die freigewordene Kohlensäure befördert die Oxydation einer neuen Menge von metallischem Eisen. Es zeigt sich, daß das Rosten des Eisens, sobald es einmal in einem Punkte begonnen hat, von dort aus sich ringsum rasch ausbreitet. Dies rührt aber daher, daß dann ein galvanischer Proceß eintritt, welcher die Oxydation beschleunigt. Das Eisen und die kleine Oxydschicht an seiner Oberfläche bilden die beiden Elemente einer Säule, worin das Eisen positiv wird und so eine hinreichend große Verwandtschaft zum Sauerstoff erlangt, um das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu zersetzen. Wenn man Feilspäne von kohlehaltigem Eisen befeuchtet an der Luft liegen läßt, so kann man nach einiger Zeit durch den Geruch des unreinen Wasserstoffgases die Wasserzersetzung deutlich erkennen. Der Rost enthält stets etwas Ammoniak, was sich beim Erwärmen desselben mit Kalilauge besonders merklich offenbart. Die Gegenwart des Ammoniaks erklärt sich auf folgende Weise: wie wir oben (§ 122) gesehen haben, so verbinden sich Stickstoff und Wasserstoff, wenn sie sich im Entstehungszustande im Wasser begegnen, zu Ammoniak. Das Wasser, welches das Eisen benetzt, hält aber stets etwas Stickgas aus der Luft gelöst, der Wasserstoff kommt nun im Augenblick seines Freiwerdens mit dem Stickstoff im Wasser

in Berührung, und so sind die zur Bildung von Ammoniak erforderlichen Bedingungen gegeben. Das Eisensesquioxyd verhält sich gegen sehr starke Basen wie eine schwache Säure; so hält es auch das gebildete Ammoniak zurück.

Dieser Gehalt des Rostes an Ammoniak verdient noch deshalb Beachtung, weil man früher irrthümlich angenommen hat, daß ein Ammoniak-Gehalt von Rostflecken auf Waffen als Beweis dafür gelten könnte, daß die Rostflecken durch Berührung des Eisens mit einer thierischen Substanz, nämlich von Bluttropfen, herrührten.

Das Eisen rostet in reinem Wasser rasch, dagegen sehr wenig in Wasser, welches einige tausendtel kohlensaures Natron oder Kali enthält. Seit einigen Jahren schützt man Eisen dadurch vor Rost, daß man es an der Oberfläche mit einer sehr dünnen Schicht von metallischem Zink überzieht. Das so verzinkte Eisen hat man *galvanisirtes* Eisen genannt. Dieser Gegenstand wurde schon früher (§ 305) näher erklärt.

Wenn das Eisen an der Luft zum Rothglühen erhitzt wird, so oxydirt es sich rasch. Es bedeckt sich dabei mit einer schwarzen Kruste von Oxyd, die abspringt, wenn man das Eisen hämmert, und deshalb Hammerschlag genannt wird. Diese leichte Verbrennung des erhitzten Eisens an der Luft ist der Grund davon, daß das harte Eisen am Feuerstein Funken giebt. Bei diesem Anschlagen werden kleine Eisentheilchen losgerissen, die durch die starke Reibung am Feuerstein heftig erglühen und in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft sich entzünden, so daß leicht entzündliche Stoffe, wie Feuerschwamm, dadurch ebenfalls entzündet werden können. Wenn man den Stahl einige Zeit über einem Bogen von weißem Papier gegen den Feuerstein schlägt, so erhält man bald eine Menge kleiner Kugeln, die vom Magnete angezogen werden und aus oxydirtem Eisen, Fe^3O^4, bestehen.

§ 771. Das Eisen löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure; man erhält dabei unter Entwickelung von Wasserstoffgas eine Auflösung von Eisenchlorür, Fe Cl. Verdünnte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoff-

gas. Concentrirte Schwefelsäure löst das Eisen ebenfalls auf, aber unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure greift das Eisen sehr heftig an unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen; in verdünnter Säure löst sich aber das Eisen auf ohne merkliche Gasentwickelung und es bildet sich gleichzeitig salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak (§ 122).

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff.

§ 772. Wir kennen drei Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff:

1° Ein Monoxyd oder Oxydul, FeO, eine kräftige Basis, isomorph mit den Monoxyden der Metalle, deren Formel im Allgemeinen durch RO bezeichnet wird.

2° Ein Sesquioxyd, Fe^2O^3, gewöhnlich nur Eisenoxyd genannt, eine schwache Basis, der Thonerde analog und isomorph mit den Sesquioden, R^2O^3.

3° Eine Säure FeO^3 analog der Mangansäure.

Eine aus Eisen und Sauerstoff bestehende Verbindung ist auch der in der Natur häufig vorkommende Magneteisenstein, Fe^3O^4; wir betrachten dasselbe aber nicht als eine binäre Verbindung von Eisen und Sauerstoff, sondern als eine Verbindung von Oxydul, FeO mit Sesquioxyd, Fe^2O^3; also $FeO + Fe^2O^3$.

Eisenoxydul, FeO.

§ 773. Man hat das Eisenoxydul bisher nicht im reinen Zustande darstellen können. Läßt man einen rothglühenden Eisenstab an der Luft erkalten, so überzieht sich derselbe mit einer schwarzen metallisch glänzenden Kruste, Hammerschlag. Auf dem Bruche eines etwas dicken Stückchens von dieser Kruste erkennt man unter der Lupe leicht, daß sie aus mehreren über einander liegenden Schichten besteht; die äußere Masse zeigt nahe zu dieselbe Zusammensetzung wie der Magneteisenstein, Fe^3O^4. Die innere Schicht, welche mit dem Metalle in un-

mittelbarer Berührung steht, kommt dagegen dem Oxydul in ihrer Zusammensetzung sehr nahe.

Aus einer Eisenoxydul-Lösung fällt Aetzkali weißes Eisenoxydulhydrat; in Berührung mit der Luft färbt sich dieser Niederschlag unter Absorption von Sauerstoff aber rasch grün. Fällt man die Lösung kochend heiß, so verliert der weiße Niederschlag bei fortgesetztem Kochen bald sein Hydratwasser und wird schwarz. Die Verwandtschaft des Oxyduls zum Sauerstoff ist aber zu groß, als daß man es vor dessen Zutritt geschützt und unverändert darstellen könnte. Es zersetzt beim Kochen sogar das Wasser und verwandelt sich endlich in Oxydoxydul Fe^3O^4.

Eisenoxydul färbt Gläser und Glasflüsse dunkelgelbgrün. Die gewöhnlichen Weinflaschen verdanken ihm ihre Färbung (§ 684).

Eisensesquioxyd. Fe^2O^3.

§ 774. Das Sesquioxyd, meistens nur Eisenoxyd, genannt, ist in der Natur sehr verbreitet, theils mit, theils ohne Hydratwasser. Das reine Oxyd kommt in abgeplatteten, sehr glänzenden, fast schwarzen Rhomboëdern vor, sein Pulver ist dunkelroth. Dies ist der *Eisenglanz* der Mineralogen; er findet sich auf Gängen im ältern Gebirge. In den Spalten vulkanischer Laven findet es sich nicht selten in sehr stark glänzenden regulär sechsseitigen Tafeln, die man gewöhnlich *Eisenglimmer* nennt. Das in derben dunkelrothen Massen vorkommende Oxyd nennt man gewöhnlich *Blutstein*; es dient häufig zum Poliren der Metalle.

Man erhält dies Oxyd auch künstlich durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul; dabei entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelsäure und Eisensesquioxyd bleibt als ein rothes Pulver zurück:

$$2\,(FeO+SO^3)=Fe^2O^3+SO^3+SO^2.$$

Das so erhaltene Oxyd ist bekannt unter dem Namen: Colcothar. Man wendet es als Farbe bei der Oelmalerei an

auch zum Poliren von Silberzeug; ferner giebt man den Spiegeln damit die letzte Politur, wozu es freilich sehr fein zertheilt und frei von festeren Stücken sein muß, die sonst das Metall oder das Spiegelglas ritzen könnten. Es muß deshalb vorher geschlämmt werden. Die Farbe dieses Oxydes wird um so dunkler, je derber und dichter es ist.

Man erhält es in kleinen krystallinischen Blättchen, die fast schwarz und sehr stark glänzend sind, wenn man 1 Th. schwefelsaures Eisenoxydul mit 3 Th. Kochsalz in einem Tiegel glüht. Die geschmolzene Masse wird dann mit Wasser ausgekocht, wo das Eisenoxyd zurückbleibt.

§ 775. Das Hydrat des Eisensesquioxydes, Eisenoxydhydrat, erhält man durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit Kali oder Ammoniak als einen voluminösen rothbraunen Niederschlag. Der mit Kali erhaltene Niederschlag hält stets etwas Kali zurück, was man ihm nur durch längeres Auskochen mit reinem Wasser entziehen kann. Auch wenn man statt Aetzkali kohlensaures Kali oder Natron anwendet, ist der erhaltene Niederschlag Eisenoxydhydrat. Die Kohlensäure entweicht theils, theils verbindet sie sich mit dem überschüssigen kohlensauren Natron zu Bicarbonat. Durch Erwärmung giebt das Hydrat sein Wasser leicht ab. Bei weiterem Erhitzen tritt dann, bevor der Tiegel glüht, ein Punkt ein, wo das Oxyd plötzlich doch nur augenblicklich stark erglüht. Sobald dies Verglimmen des Oxydes statt gefunden hat, ist es in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr verändert; es ist sehr dicht geworden und löst sich nun in Säuren, selbst in concentrirten, sehr schwierig auf. Bei Weißglühhitze verwandelt es sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Eisenoxydoxydul, Fe^3O^4.

Das Eisenoxyd, Fe^2O^3, färbt die Gläser röthlich gelb, jedoch erst dann, wenn es in ziemlicher Menge anwesend ist. Es kann ein Glas von einem geringen Eisengehalte noch dunkelgrün gefärbt werden, wenn das Eisen darin als Oxydul enthalten ist, während es farblos erscheint, sobald das Oxydul in Oxyd verwandelt ist (§ 674).

Eisenoxydoxydul. Fe^3O^4.

§ 776. Man findet in der Natur ein Eisenoxyd, welches in seinem Sauerstoffgehalt zwischen Oxydul und Sesquioxyd steht. Es kommt gar nicht selten in metallglänzenden, schön ausgebildeten regulären Oktaedern vor; im älteren Gebirge bildet es oft, wie z. B. in Scandinavien, sehr bedeutende Lager, wo es als ein vortreffliches Eisenerz gewonnen und verschmolzen wird. Man nennt es Magneteisenstein, weil es sehr stark magnetisch ist. Die natürlichen Magneten bestehen aus dieser Substanz. Auf künstlichem Wege erhält man dies Oxyd, wenn stark erhitztes Eisen an der Luft oder in Sauerstoffgas verbrennt (§ 64). Am besten und sichersten erhält man es aber, wenn man Eisendraht in einem Porcellanrohr in einem Strome von Wasserdampf erhitzt (§ 68). Die Oberfläche des Drahts bedeckt sich dann mit zahllosen kleinen glänzenden Krystallen von Magneteisen, die sich unter der Lupe als Oktaeder erkennen lassen.

Man kann dies Oxyd auch als Hydrat erhalten, wenn man das Magneteisen in Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Lösung in stark überschüssiges Ammoniak gießt; der dunkelgrüne Niederschlag wird beim Trocknen schwarz. Es ist magnetisch, wie das wasserfreie Oxyd. Eine Lösung von gleichen Aequivalenten schwefelsaurem Oxyde und Oxydul in überschüssiges Ammoniak geschüttet, giebt ebenfalls einen Niederschlag von hydratischem Oxydoxydul. Man erhält leicht eine solche Lösung aus gleichen Aequivalenten, von Oxyd- und Oxydul-Salz, wenn man die Hälfte der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Salpetersäure zur Trockne verdampft und den Rückstand in der anderen Hälfte der Oxydullösung auflöst.

Da sich dies Oxyd aber nicht wie ein besonderes Oxyd, sondern wie eine Verbindung von Oxydul mit Sesquioxyd verhält, so schreibt man seine Formel $FeO+Fe^2O^3$, ähnlich der des rothen Manganoxydes, $MnO+Mn^2O^3$. Wenn man die Auflösung dieses Oxydes in einer Säure tropfenweise mit einem Alkali versetzt, so wird zuerst Sesquioxyd gefällt, darauf Oxy-

dul. Die Lösung verhält sich also wie eine Mischung von Oxydul und Sesquioxyd. Um beide Oxyde in Verbindung zu fällen, muß man die Eisenlösung in das Alkali schütten. Wir werden bald mehrere Verbindungen kennen lernen, welche dieselbe Formel haben und auch dieselbe Krystallform annehmen. Aber das Eisensesquioxyd ist darin durch Thonerde, oder durch Chromoxyd ersetzt, während das Eisenoxydul darin durch Magnesia oder Manganoxydul oder Zinkoxyd ersetzt ist.

Eisensäure, FeO^3

§ 777. Die dritte Verbindung des Eisens mit Sauerstoff verhält sich wie die entsprechende Manganverbindung, wie eine Säure, auch entsteht sie unter denselben Umständen. Man wirft Eisenfeile mit Salpeter gemengt in einen roth glühenden Tiegel; die Masse wird in Wasser aufgelöst; sie ist schön roth, ähnlich dem übermangansauren Kali. Man kann das eisensaure Kali auch erhalten, wenn man Chlor durch eine concentrirte Lösung von Kali leitet, in der man Eisenoxydhydrat suspendirt hat. Dabei muß man von Zeit zu Zeit Stückchen von Kali zusetzen, so daß dieses stets in großem Ueberschusse zugegen ist. Das eisensaure Kali, was in starker Kalilauge fast unlöslich ist, setzt sich als ein schwarzes Pulver ab, was man zum großen Theil von seiner Mutterlauge befreien kann, wenn man es auf einer nicht glasirten Porzellanplatte trocknen läßt. Das eisensaure Kali ist noch leichter zersetzbar, als das mangansaure Kali; man hat es noch nicht krystallisirt dargestellt. Seine Lösung wird in Berührung mit organischen Substanzen z. B. Papier, gleich unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt.

§ 778. Die vier Oxydationsstufen des Eisens besitzen folgende Zusammensetzung:

Eisenoxydul, FeO	Eisen . . .	77,78	350,0
	Sauerstoff.	22,22	100,0
		100,00	450,0

Eisensesquioxyd, Fe^2O^3	Eisen . . .	70,00	700,0
	Sauerstoff.	30,00	300,0
		100,00	1000,0
Eisenoxydoxydul $FeO+Fe^2O^3$.	Eisen . . .	72,42	1050,0
	Sauerstoff.	27,58	400,0
		100,00	1450,0
Eisensäure FeO^3	Eisen . . .	53,84	350,0
	Sauerstoff.	46,16	300,0
		100,00	650,0

Das Aequivalent des Eisens ist 350.

Eisenoxydulsalze.

§ 779. Im wasserhaltigen Zustande sind diese Salze meist hellgrün; durch Wasserverlust werden sie gewöhnlich farblos. Die hellgrüne wässrige Lösung derselben besitzt einen adstringirenden metallischen Geschmack.

Kali oder Natron geben in den reinen Oxydullösungen bei Abwesenheit alles Sauerstoffs einen weißen Niederschlag, der an der Luft rasch grün, später dunkelgraubraun und endlich rothbraun wird; der erste weiße Niederschlag ist Eisenoxydulhydrat, was sich zuletzt in Eisenoxydhydrat verwandelt. Die Manganoxydulsalze geben mit ätzendem Kali zwar auch einen weißen Niederschlag, der an der Luft dunkelbraun wird, er geht aber gleich ins Braune über, ohne sich vorher grün zu färben.

Ammoniak verhält sich ähnlich gegen diese Salze, wie gegen die von Manganoxydul (§ 752). Ein Uebermaaß von Ammoniak löst den Niederschlag wieder auf; in dem Maaße wie dann das Oxydul Sauerstoff anzieht und sich in Oxyd verwandelt, trübt sich die Lösung und es fällt Sesquioxydhydrat nieder.

Die kohlensauren Alkalien geben in kalten Eisenoxydul-Lösungen einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul, was sich indessen bald unter Entweichen von Kohlensäure höher oxydirt.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Eisenoxydul-Lösungen nicht, sobald sie nur etwas freie Säure enthalten; die Sulfhydrate der Schwefelalkalien fällen daraus schwarzes Schwefeleisen.

Kaliumeisencyanür giebt bei völligem Luftabschluß einen weißen Niederschlag, der sich aber unter Absorption des Sauerstoffs der Luft rasch blau färbt.

Kaliumeisencyanid giebt einen schön dunkelblauen Niederschlag.

Bernsteinsaures und benzoesaures Ammoniak geben in Eisenoxydullösungen keinen Niederschlag.

Phosphorsaures Natron giebt einen weißen Niederschlag, der sich an der Luft bläut.

Arsenikſaures Kali giebt einen weißen Niederschlag, der an der Luft grün wird.

Gerbstoff fällt die Eisenoxydulsalze nicht, aber an der Luft schwärzt sich ihre Lösung damit sehr rasch.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

§ 780. Unter allen Eisenoxydulsalzen ist das schwefelsaure das wichtigste; es wird in der Färberei und Gerberei in bedeutenden Mengen angewandt, gewöhnlich unter dem Namen: grüner Vitriol oder Kupferwasser. Rein erhält man es durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt. Zuweilen stellt man es auch zu technischen Zwecken auf diese Weise dar, wobei man dann alte Eisenabfälle benutzt; gewöhnlich erhält man es aber aus dem natürlich häufig vorkommenden Doppelt-Schwefeleisen oder Schwefelkies. Zur Eisengewinnung läßt sich der Schwefelkies nicht anwenden, weil das daraus erhaltene Eisen immer schlecht ausfällt. Oft enthält der Schwefelkies einige Procent Schwefelkupfer, dieses sucht man dann zu Gute zu machen. Dazu wird es zuerst geröstet, was später näher beschrieben werden soll. Sowohl der Schwefel, als die Metalle oxydiren sich; zum großen Theil entwickelt sich der Schwefel als schweflige Säure, während er zum Theil aber auch zu Schwefelsäure

oxydirt wird, die sich mit den Metalloxyden zu Salzen verbindet, so daß diese aus der Masse durch Wasser ausgezogen werden können.

An einigen Orten wird der Schwefelkies zur Gewinnung von Schwefel benutzt. Es wird dann ein Theil des Schwefels durch Destillation des Kieses aus Retorten gewonnen; das rückständige Schwefeleisen, in seiner Zusammensetzung dem natürlichen Magnetkies (§ 789) ähnlich, ist sehr locker und oxydirt sich an feuchter Luft rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul.

In andern Gegenden kommen gewisse Schiefer vor, die von einer Menge kleiner Schwefelkieskrystalle erfüllt sind. Diese Schiefer zerfallen oft an der Luft sehr schnell zu Staub. Das darin enthaltene Schwefeleisen verwittert, indem es sich zu schwefelsaurem Salz oxydirt. Der Schiefer selbst wird dabei angegriffen und giebt schwefelsaure Thonerde. Beide Salze zieht man nun mit Wasser aus.

Die so erhaltene Lösung, das Vitriolwasser, wird in bleiernen Kesseln verdunstet; und so bald sie hinlänglich concentrirt ist, läßt man sie in einen großen Absatzbehälter ab; nach ein paar Stunden hat sie sich geklärt, worauf sie in die großen Krystallisirbehälter abgelassen wird. In die Flüssigkeit hängt man Schnüre oder Stricke, an denen sich die Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul absetzen. Die Mutterlaugen werden durch neue Concentration zum Krystallisiren gebracht, und wenn sie endlich keine Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul mehr geben, so benutzt man sie zur Gewinnung von Alaun. Die in der Auflösung enthaltene schwefelsaure Thonerde krystallisirt nur schwierig, sobald man aber schwefelsaures Kali zusetzt, setzen sich bald Krystalle von Alaun ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das käufliche schwefelsaure Eisenoxydul ist häufig mit einer ochergelben Kruste von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd überzogen. Um es zu reinigen löst man es in Wasser, und läßt es unter Zusatz von Eisenfeile und etwas Schwefelsäure kochen, wodurch das gelöste Sesquioxyd des Eisens zu Oxydul reducirt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt das schwefel-

saure Eisenoxydul beim Krystallisiren 7 Aeq. Wasser auf. Das bei 80° krystallisirte Salz enthält aber nur 4 Aeq. Wasser. Wird dies Salz weiter erhitzt, so verliert es rasch den größten Theil des Wassers, das letzte Wasser entweicht aber erst bei 300°. Das wasserfreie Salz ist ein weißes Pulver. In noch höheren Temperaturen zersetzt es sich; schweflige Säure und Schwefelsäure entweichen und im Rückstande bleibt Eisensesquioxyd (§ 138).

100 Th. Wasser lösen bei 15° 70 Th. krystallisirtes Salz.
„ „ „ „ „ 100° 300 „ „ „

Salpetersaures Eisenoxydul.

§ 781. Es entsteht bei der Auflösung des Eisens in kalter verdünnter Salpetersäure; gleichzeitig bildet sich dabei aber auch salpetersaures Ammoniak, was mit dem Eisenoxydulsalz verbunden ein krystallisirendes Doppelsalz giebt. Die Bildung des Ammoniaks beruht hier darauf, daß sich das Eisen gleichzeitig auf Kosten des Wassers und der Salpetersäure oxydirt, wodurch Wasserstoff und Stickstoff zu gleicher Zeit frei werden, die sich nun in statu nascenti zu Ammoniak verbinden:

$8\,Fe + 10\,(HO + NO^5) = 8\,(FeO + NO^5) + (NH^4O + NO^5) + 6\,HO$.

Das beste Verfahren, um reines salpetersaures Eisenoxydul zu erhalten, ist, daß man eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch salpetersauren Baryt zersetzt.

Kohlensaures Eisenoxydul.

§ 782. Dies Salz kommt natürlich vor in Rhomboëdern ähnlich denen des Kalkspaths; es heißt gewöhnlich Spatheisenstein oder auch wohl Stahlstein, weil es ein sehr geschätztes Eisenerz zur Stahlbereitung ist, was sich in dem älteren Gebirge auf Gängen findet. Wenn man es in einer irdenen Retorte stark erhitzt, so erhält man ein Gasgemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure; der Rückstand ist magnetisches Eisenoxydoxydul.

Krystallisirt läßt es sich künstlich nicht darstellen, als ein fast weißes Pulver kann man es nur bei sehr sorgfältiger Abhaltung der Luft erhalten durch kalte Fällung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder besser von Eisenchlorür mit kohlensaurem Natron. Man läßt den Niederschlag in ganz damit gefüllten und gut verschlossenen Cylindern absetzen; die mit einem Heber abgezogene klare Flüssigkeit wird durch reines kaltes Wasser ersetzt, was man vorher durch Auskochen von Luft befreit hat und in verschlossenen ganz gefüllten Gefäßen hat erkalten lassen. Der völlig ausgewaschene Niederschlag wird möglichst auf feinem Leinen abfiltrirt, rasch ausgepreßt und zum Trocknen in einer feuchten Blase aufgehängt. Es ist aber sehr schwierig weiß zu erhalten, gewöhnlich zieht die Farbe in's Gelbe oder Grüne. Man bewahrt es in Flaschen auf, die vorher mit Kohlensäuregas gefüllt sind.

Wird es in Wasser vertheilt, was mit Kohlensäure gesättigt ist, so löst es sich darin merklich auf, zumal wenn überschüssige Kohlensäure unter erhöhtem Drucke in das Wasser gepreßt wird. Die natürlichen sogenannten Stahlwasser sind meistens Lösungen dieser Art; an der Luft verlieren sie Kohlensäure, ziehen Sauerstoff an, und setzen dann einen ochrigen Absatz von Eisenoxydhydrat ab.

Eisensesquioxydsalze.

§ 783. Man erhält diese Salze entweder durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in den betreffenden Säuren, oder durch Oxydation des entsprechenden Eisenoxydulsalzes, wobei die Säure aber überschüssig vorhanden sein muß. So z. B. kann man schwefelsaures Eisenoxyd durch Erhitzen des Oxydulsalzes mit Salpetersäure erhalten, wobei sich die Flüssigkeit unter Entwickelung orangerother Dämpfe braun färbt; diese Verdunkelung der Lösung ist die Folge davon, daß das gebildete Stickoxydgas sich in der Eisenoxydullösung unter sehr intensiver Färbung (§ 114) auflöst. Die Umwandelung des Oxydulsalzes $FeO + SO^3$ in neutrales Oxydsalz $Fe^2O^3 + 3\,SO^3$ geht indessen nur

bei Zusatz einer gewissen Menge von Schwefelsäure vor sich. Statt der Salpetersäure kann nach vorherigem Zusatze von Schwefelsäure auch Chlor dazu dienen.

Will man dagegen ein Oxydsalz in ein Oxydulsalz verwandeln, so digerirt man die Auflösung entweder mit Eisenfeile oder man leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, wo sie sich dann durch ausgeschiedenen Schwefel milchig trübt:

$$(Fe^2O^3+3SO^3)+HS=2(FeO+SO^3)+(HO+SO^3)+S.$$

§ 784. Die Auflösungen der Eisenoxydsalze geben gelbe oder gelbrothe Lösungen, und zwar um so dunkler, je mehr sie sich der Neutralität nähern.

Die reinen Alkalien fällen daraus braunrothes Oxydhydrat, was sich nicht im Ueberschusse des Alkalis auflöst.

Kohlensaure Alkalien verhalten sich ebenso.

Schwefelwasserstoffgas giebt in Eisenoxydlösungen einen weißen Niederschlag, der nur fein zertheilter Schwefel ist (§ 783).

Die Sulfhydrate der Schwefelalkalien fällen schwarzes Schwefeleisen.

Kaliumeisencyanür giebt damit einen schön blauen Niederschlag.

Kaliumeisencyanid fällt die Eisenoxydsalze nicht. Diese Reaktionen unterscheiden die Oxydsalze leicht von den Oxydulsalzen.

Benzoesaures und bernsteinsaures Ammoniak geben braune Niederschläge.

Die Eisenoxydsalze können nur selten in Auflösungen im neutralen Zustande bestehen; sie enthalten fast stets freie Säure. Wenn ein neutrales Eisenoxydsalz mit Wasser behandelt wird, so zersetzt es sich in ein sehr basisches unlösliches Salz und in ein lösliches saures Salz.

Das schwefelsaure Eisenoxyd, $Fe^2O^3+3SO^3$, bildet mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak Doppelsalze, die dem Alaun analog zusammengesetzt sind: $(KO+SO^3)+(Fe^2O+3SO^3)+24HO$. Sie bilden hellviolette Oktaeder. Man darf die Auf-

lösung aber nur bei niedriger Temperatur verdampfen lassen. In der Wärme wird sie leicht zersetzt.

Verbindungen des Eisens mit Schwefel.

§ 785. Man kennt mehrere Verbindungen des Schwefels mit Eisen.

Eisensulfuret, FeS.

§ 786. Das Eisensulfuret oder Einfach-Schwefeleisen läßt sich durch direkte Verbindung von Eisen mit Schwefel darstellen. Man erhitzt einen Eisenstab in einem Schmiedefeuer zum Weißglühen und taucht ihn in geschmolzenen Schwefel. Die Verbindung findet dann unter bedeutender Erhitzung statt, der Stab wird ganz zerfressen und das geschmolzene Schwefeleisen fließt auf dem Boden des Tiegels. Zweckmäßiger bereitet man es aber durch Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeile und Schwefel in einem bedeckten Tiegel. Dies Sulfuret verbindet sich leicht mit metallischem Eisen im Ueberschusse; bei mehreren Hüttenprocessen werden solche Verbindungen erhalten; aber auch mit überschüssigem Schwefel verbindet es sich zu höheren Schwefelungsstufen. Um reines Sulfuret zu erhalten mengt man deshalb ein Aeq. Gew. Eisen mit etwas mehr als ein Aeq. Gew. Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem Kohlentiegel in gutem Gebläsefeuer. Der letzte Rest von überschüssigem Schwefel entweicht dann als Kohlensulfid, und das Eisensulfuret bleibt als eine dichte metallglänzende geflossene Masse zurück.

Als Hydrat erhält man das Eisensulfuret durch Fällung einer neutralen Eisenoxydullösung mit den Sulfhydraten der Schwefelalkalien; es ist ein schwarzes Pulver, was sich an der Luft sehr rasch oxydirt.

Schwefel und Eisen verbinden sich bei Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wenn man in einer Schale Eisenfeile und Schwefel innig mengt und das Gewenge mit Wasser besprengt, so erhöht sich die Temperatur des Ge-

menges bald sehr merklich, und nach einigen Stunden hat die Verbindung statt gefunden. Wenn die Masse des Gemenges sehr beträchtlich ist, so wird sie durch Erhitzung oft glühend aus dem Gefäße geschleudert. (Lémery's künstlicher Vulkan.)

Eisensesquisulfuret, Fe^2S^3.

§ 787. Man erhält diese, dem Oxyde Fe^2O^3 entsprechende Schwefelverbindung durch Zersetzung des Eisenoxydhydrats mittelst Schwefelwasserstoff bei 100°. Diese Verbindung ist aber sehr wenig beständig.

Eisenbisulfuret, FeS^2.

§ 788. Das Eisenbisulfuret (Doppelt-Schwefeleisen), findet sich natürlich in großer Menge, gewöhnlich Schwefelkies genannt. Die messinggelben stark metallglänzenden Krystalle sind gewöhnlich Würfel, Oktaeder, Pentagonaldodekaeder oder deren Combinationen. Er ist meistens so hart, daß er am Stahl Feuer giebt. Ganz von derselben Zusammensetzung und von ähnlicher Farbe ist der sogenannte Wasserkies, dessen Krystalle aber nicht wie die des Schwefelkies dem regulären Systeme, sondern dem vierten oder orthorhombischen Systeme angehören. Das Eisenbisulfuret gehört also zu den dimorphen Substanzen. Als ein gelbes Pulver erhält man künstlich das Bisulfuret, wenn man das Monosulfuret, FeS (§ 786) mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel sehr innig mengt und so weit erhitzt, daß aller überschüssige Schwefel verflüchtigt wird. Seine Dichte ist 4,98. Während das Monosulfuret von verdünnten Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgelöst wird, wird das Bisulfuret von diesen gar nicht angegriffen. Bei starkem Erhitzen für sich verliert es nicht ganz die Hälfte seines Schwefels. Das zurückbleibende Schwefeleisen enthält 68 Th. Schwefel auf 100 Th. Eisen.

Achtsiebentel-Eisensulfuret, Fe^7S^8

§ 789. Dieses unter dem Namen: Magnetkies bekannte

Schwefeleisen kommt natürlich in bronzegelben regulär sechsseitigen Prismen vor. Es ist magnetisch.

Verbindung des Eisens mit Stickstoff.

§ 790. Erhitzt man feinen Eisendrath in einer Porcellanröhre in einem Strome von trocknem Ammoniakgas zum dunklen Rothglühen, so nimmt das Eisen merklich an Gewicht zu und wird dabei sehr spröde. Man kann auf diese Weise ein Stickstoffeisen erhalten, was 12—13% Stickstoff enthält. Noch rascher erhält man es durch Erhitzen von Eisenchlorür in einem Strome von trocknem Ammoniakgas in einem Glasrohr. Das Stickstoffeisen bleibt dann als ein silberweißer metallischer Schwamm zurück.

Verbindung des Eisens mit Phosphor.

§ 791. Durch heftiges Glühen von phosphorsaurem Eisenoxyd mit Kohle in einem Kohlentiegel in starkem Schmiedefeuer erhält man Phosphoreisen, entsprechend der Formel Fe^4P, eine graue, sehr harte und spröde, geflossene, metallische Masse, die eine sehr schöne Politur annimmt.

Schon ein sehr geringer Gehalt des Eisens an Phosphor zeigt einen sehr bedeutenden Einfluß auf die Beschaffenheit des Eisens, und macht es kaltbrüchig. Man kann deshalb die Erze, welche phosphorsaure Salze enthalten, wohl zur Eisengewinnung für Gußwaaren benutzen, das daraus erhaltene Stabeisen ist aber von sehr schlechter Beschaffenheit.

Verbindungen des Eisens mit Arsenik.

§ 792. Eisen und Arsenik lassen sich in zahlreichen Verhältnissen mit einander verbinden; die Verbindungen sind sehr spröde. Arsenikeisen kommt natürlich in mehreren krystallisirten Verbindungen vor; so im Arsenikalkies, Fe^2As^3, ferner mit Eisenbisulfuret verbunden als Arsenikkies oder Mißpickel; dieser krystallisirt in verschiedenen Formen des orthorhombischen Krystallsystems, gewöhnlich in geraden rhombischen Prismen, seine Formel ist FeS^2+FeAs^2.

Verbindungen des Eisens mit Chlor.

§ 793. Wir kennen zwei Verbindungen des Eisens mit Chlor, die den beiden basischen Oxyden des Eisens entsprechen.

Eisenchlorür, FeCl.

§ 794. Man kann dies Chlorür zwar direkt erhalten dadurch, daß man Chlorgas auf überschüssige Eisenfeile wirken läßt, es ist aber sicherer rein zu erhalten durch Erhitzung von Eisen in einem Strome von Chlorwasserstoffgas. So gewonnen stellt das Eisenchlorür eine geschmolzene braune Masse dar, die beim Erkalten krystallisirt. In Lösung erhält man es leicht dadurch, daß man Eisenfeile mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt. Nach gehörigem Verdunsten erhält man grüne Krystalle, deren Formel ist: $FeCl + 6\,HO$.

Eisenchlorid, Fe^2Cl^3.

795. Man erhält das Eisenchlorid (oder Eisensesquichlorür) durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von Chlorgas und nachherige Sublimation in einem Strome dieses Gases. Es bildet dann dünne, schön schillernde braune oder dunkelgrüne Blättchen. Seine wässrige Lösung ist gelb. Durch Auflösung des Eisens in Königswasser bildet sich auch Eisenchlorid. Es löst sich in Alkohol und Aether. Am Sonnenlichte entfärben sich diese Auflösungen unter Abscheidung von Eisenchlorür.

Bei Rothglühhitze wird das Eisenchlorid durch Wasserdampf zersetzt; unter Entwickelung von Chlorwasserstoff setzt sich an den inneren Wänden des Glasrohrs Eisensesquioxyd in kleinen spiegelglänzenden Blättchen ab, die dem sogenanten Eisenglimmer, der sich in den Spalten vulkanischer Laven findet, sehr ähnlich ist. Man hat deshalb diesem Mineral eine derartige Entstehung zugeschrieben.

Verbindungen des Eisens mit Cyan.

§ 796. Die Cyan-Verbindungen des Eisens sind vorzüglich durch ihre Verbindungen mit andern Körpern merkwürdig.

Wenn man eine reine Eisenoxydullösung mit Cyankalium versetzt, so erhält man einen weißen Niederschlag von Eisencyanür, der aber sehr hartnäckig Cyankalium zurückhält; reiner gewinnt man es, wenn man Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt; das so erhaltene Eisencyanür färbt sich aber an der Luft rasch blau.

Das Eisencyanür verbindet sich mit sehr zahlreichen anderen Metallcyanüren und liefert so mehrere technisch sehr wichtige Doppelcyanüre, die aber auch als Reagentien für den Chemiker sehr wichtig sind. In diesen Verbindungen läßt sich die Gegenwart des Eisens nicht mehr durch die Reagentien entdecken, die sonst dessen Anwesenheit leicht zu erkennen geben. Aber auch die charakteristischen Eigenschaften der einfachen Cyanüre sind in diesen Doppelcyanüren häufig ganz verdeckt. Aus diesen Gründen betrachtet man diese Verbindungen nicht als eigentliche Doppelcyanüre, sondern als Haloide, bestehend aus einem Metalle und einem zusammengesetzten Salzbilder, $FeCy^3$, Ferrocyan, 1 Aeq. Ferrocyan bildet mit 2 Aeq. Metall ein Ferrocyanür. Die allgemeine Formel der Metall-Ferrocyanüre ist also: $2\,M + FeCy^3$, worin M irgend eins von den Metallen bedeutet, die mit Sauerstoff Monoxyde, MO, zu bilden fähig sind.

Kaliumferrocyanür, $2\,K + FeCy^3$

§ 797. Die wichtigste von allen diesen Ferrocyanverbindungen ist das Kaliumferrocyanür, welches auch wohl Cyaneisenkalium, Kaliumeisencyanür oder gewöhnlich Blutlaugensalz genannt wird. Es wird zu technischen Zwecken im Großen fabrikmäßig bereitet, und kommt im Handel in schönen gelben Krystallen vor. Seine Formel ist, wenn man es als Haloidsalz von Kalium betrachtet: $2\,K + FeCy^3 + 3\,HO$; oder wenn man es als ein Doppelsalz aus zwei Cyanüren bestehend ansieht: $2\,KCy + FeCy + 3\,HO$. Es enthält 12,8% Wasser, die es in der Wärme leicht verliert. 100. Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 25 Th. des Salzes auf, bei 100° aber 50 Th. Die Bestandtheile des Salzes sind darin sehr kräftig mit ein-

ander verbunden; weder Alkalien, noch selbst die Sulfhydrate der Alkalien zersetzen dasselbe. Beim Glühen wird es zersetzt; es entweicht Stickgas; aus dem Rückstande löst Wasser Cyankalium auf, unter Rücklassung eines wahren Kohleneisens FeC^2.

Dies Salz wird im Großen auf verschiedene Weise fabricirt. Gewöhnlich wird zuerst Thierkohle mit kohlensaurem Kali geschmolzen. Die Thierkohle wird dazu besonders dargestellt aus Stoffen, die nicht viel phosphorsaure Salze enthalten, wie z. B. Horn, getrocknetes Fleisch, Häute und Felle, vorzüglich alte Schuhsohlen. Die daraus erhaltene Kohle ist sehr stickstoffreich. Sie wird mit etwa ihrem gleichen Gewichte von kohlensaurem Kali erhitzt in großen gußeisernen Kesseln, über welche die rußende Flamme eines Flammofens hinzieht. Zuerst wird das kohlensaure Kali für sich geschmolzen, worauf die Thierkohle eingetragen wird. Unter heftigem Aufbrausen findet sogleich eine heftige Einwirkung statt. Die Masse wird dabei beständig mit eisernen Krücken umgerührt. Auf Kosten dieser eisernen Rührstäbe und des Kessels bildet sich Cyankalium und Eisencyanür. Wenn weiter keine Aenderung mehr wahrnehmbar ist, so nimmt man die Masse vom Feuer und behandelt sie mit siedendem Wasser. Man filtrirt die heiße Lösung und verdampft sie zur Krystallisation; die übrigbleibende Mutterlauge wird auf's Neue zur Krystallisation verdampft. Um die Krystalle zu reinigen, löst man sie nochmals in siedendem Wasser und läßt die Lösung langsam erkalten.

Erst vor einigen Jahren entdeckte man, daß sich der Kohlenstoff, bei Anwesenheit von Kali, direkt mit der Luft verbinde und so Cyankalium erhalten werden kann. Hierauf gründet sich ein Verfahren, um Ferrocyankalium im Großen darzustellen: Man leitet nämlich über Kohlen, die vorher in einer concentrirten Pottaschenlösung getränkt wurden und nun in einem gemauerten Ofen zum heftigen Glühen erhitzt werden, einen heißen Strom von Stickgas und Kohlenoxydgas, indem man Luft zuerst durch eine lange Lage glühender Cokes und von da über die Kali-Kohlen strömen läßt.

Von Zeit zu Zeit zieht man die Portion der Kalikohle

heraus, welche am weitesten nach unten gelangt ist. Die Glühräume werden stets gefüllt erhalten durch Nachfüllen an der oberen Oeffnung. Wenn die Kalikohle 10 Stunden im Stickgase erhitzt ist, so bringt man sie in einen eisernen Kessel, worin Wasser mit feingepulvertem Spatheisenstein kocht. Die Lösung giebt nach dem Verdampfen schöne Krystalle von sehr reinem Ferrocyankalium. Der kohlige Rückstand wird von neuem mit concentrirter Pottaschenlösung getränkt und wieder wie vorher im Stickgase erhitzt.

Die Auflösung des Ferrocyankalium bringt in den Lösungen der Metallsalze meistens Niederschläge hervor, die sich durch ihre Farben auszeichnen und deshalb charakteristisch für das Metall gelten können. Bei diesen doppelten Zersetzungen werden 2 Aeq. Kalium im Ferrocyankalium gegen 2 Aeq. eines anderen Metalles ausgetauscht, welches letztere sich dann mit dem Ferrocyan verbindet, während das Kalium in das andere Salz eintritt. So erhält man z. B. mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen dunkelbräunlichrothen Niederschlag:

$$(K^2+FeCy^3)+2(CuO+SO^3)=2(KO+SO^3)+(Cu^2+FeCy^3).$$

In einer Auflösung von schwefelsaurem Zinnoxyd erhält man einen weißen Niederschlag Zn^2+FeCy^3. Betrachtet man aber das Ferrocyankalium als ein Doppelsalz aus 2 Cyanüren bestehend: $2\,KCy+FeCy$, so muß man auch jene Niederschläge als solche Doppelcyanüre: $2\,CuCy+FeCy$ und $2\,ZnCy+FeCy$ ansehen. Eine Auflösung von Bleioxydsalzen giebt mit Ferrocyankalium einen weißen Niederschlag, Pb^2+FeCy^3. Wenn man den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff darauf leitet, so wird schwarzes Schwefelblei gebildet, und man erhält eine saure Flüssigkeit, die, nach dem Verdampfen unter der Luftpumpe über einer Schaale mit concentrirter Schwefelsäure, weiße Krystalle giebt. Diese Krystalle sind eine wahre Wasserstofffäure H^2+FeCy^3, die man Ferrocyanwasserstofffäure (Eisenblausäure) genannt hat. Ihre Lösung ist im reinen Zustande geruchlos, ganz ohne die bekannten Eigenschaften der Cyanwasserstofffäure.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt Ferrocyankalium einen weißen Niederschlag, worin K^2 durch Fe^2 ersetzt ist:

$$2(FeO+SO^3)+(K^2+FeCy^3)=2(KO+SO^3)+(Fe^2+FeCy^3);$$

der sich aber an der Luft sehr rasch zersetzt und blau wird, auch sehr hartnäckig etwas Ferrocyankalium zurückhält.

Mit den Eisenoxydsalzen giebt Ferrocyankalium einen schön blauen Niederschlag, das bekannte Berlinerblau, welches in der Färberei und Malerei als Farbe angewandt wird. Die Zersetzung ist folgende:

$$2Fe^2Cl^3+3(2KCy+FeCy)=6KCl+(3FeCy+2Fe^2Cy^3)$$

Danach ist die Formel des Berlinerblau: $3FeCy+2Fe^2Cy^3$.

(Viel einfacher ist aber die Annahme, daß hiebei im Eisenchlorid das Chlor durch Ferrocyan ersetzt wird:

$$2(Fe^2Cl^3)+3(K^2+FeCy^3)=6KCl+2(Fe^2+3FeCy^3);$$

das Berlinerblau ist dann ein Sesquiferrocyaneisen, $Fe^2+3FeCy^3$, ganz analog dem Sesquichloreisen (Eisenchlorid) Fe^2+3Cl. B.)

§ 798. Wenn man in eine Auflösung von Ferrocyankalium Chlorgas einleitet und darauf zum Kochen erhitzt, so bildet sich ein grüner Niederschlag. Beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure löst diese daraus etwas beigemengtes Eisenoxyd auf; der grüne Rückstand hat die Formel $FeCy+Fe^2Cy^3+4HO$. Wenn man vom Wassergehalte absieht, so kann man diese Verbindung dem Magneteisenstein $FeO+Fe^2O^3$ analog betrachten

§ 799. Hört man mit Einleiten von Chlor auf, sobald die Lösung die Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, so liefert die Lösung beim Verdampfen schön rothe Krystalle. Zu langes Zuleiten von Chlorgas muß hiebei aber wohl vermieden werden, auch muß man die Flüssigkeit beständig umrühren. Es ist vortheilhaft die Lösung mit Kali zu neutralisiren in dem Maaße als sie sauer wird. Das rothe Salz, was man so erhält, ist Ferridcyankalium, häufig rothes Blutlaugensalz oder Kalium-

eisencyanid genannt. Es nimmt kein Krystallwasser auf. Man betrachtet es entweder als Doppelsalz aus 2 Cyanmetallen $3KCy + Fe^2Cy^3$, oder aus ganz ähnlichen Gründen, wie beim Ferrocyankalium, als ein einfaches Salz aus Kalium und Ferridcyan Fe^2Cy^6 gebildet: $3K + Fe^2Cy^6$. Seine Bildung erfolgt nach der ersten Ansicht so:

$$2(FeCy + 2KCy) + Cl = (3KCy + Fe^2Cy^3) + KCl;$$

oder nach der letzten Ansicht:

$$2(K^2 + FeCy^3) + Cl = KCl + (K^3 + Fe^2Cy^6)$$

Das Ferridcyankalium ist schwerer löslich in Wasser als das Ferrocyankalium, 1 Th. Salz fordert 38 Th. kaltes Wasser. In den Salzen der Monoxyde der schweren Metalle (ZnO, PbO, CuO, FeO) giebt das Ferridcyankalium Niederschläge, die aus 3 Aeq. des zugesetzten Metalles und aus Ferridcyan bestehen, $M^3 + Fe^2Cy^6$.

So erhält man mit den Salzlösungen von:

ZnO: dunkelgelbes Ferridcyanzink, $Zn^3 + Fe^2Cy^6$.
CuO: gelbgrünes Ferridcyankupfer, $Cu^3 + Fe^2Cy^6$.
FeO: dunkelblaues Ferridcyaneisen, $Fe^3 + Fe^2Cy^6$.
PbO: dunkelbraunrothes Ferridcyanblei, $Pb^3 + Fe^2Cy^6$.

Das Ferridcyaneisen findet unter dem Namen: Turnbullblau in der Färberei Anwendung. Das Ferridcyanblei setzt sich in Folge seiner Löslichkeit in Wasser nur aus den concentrirt gemengten Lösungen von Ferridcyankalium und salpetersaurem Bleioxyd ab. Wenn man es mit Wasser anreibt und genau mit Schwefelsäure zerlegt, so erhält man eine dunkelbraune saure Lösung, die, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft, braune Nadeln giebt; dies ist die Ferridcyanwasserstoffsäure, wo statt der 3 Aeq. Kalium des rothen Blutlaugensalzes 3 Aeq. Wasserstoff eingetreten sind, $H^3 + Fe^2Cy^6$.

Verbindungen des Eisens mit Kohlenstoff.

§ 800. Wenn das Eisen bei sehr hohen Hitzgraden mit Kohlenstoff in Berührung kommt, so verbindet es sich damit.

Wie wir oben (§ 797) sahen, erhält man durch Zersetzung des Ferrocyankaliums in der Glühhitze ein Kohleneisen FeC_2. Auf direktem Wege vermögen wir nicht das Eisen mit soviel Kohlenstoff zu verbinden, das kohlereichste Eisen, was wir durch direkte Verbindung erhalten können, enthält nur 5% Kohlenstoff, was sich dann der Formel Fe^4C nähert. Solches Kohleneisen nennt man *Roheisen* oder *Gußeisen*; von dem man 2 Arten unterscheidet: *weißes* und *graues* Roheisen.

Bei der hohen Temperatur des Hohofens verwandelt sich das ausgeschmolzene Eisen bei Berührung mit den Kohlen in Roheisen. Wenn dieses nach dem Ablassen aus dem Ofen rasch abgekühlt wird, so bleibt es schön metallisch, weißer als Stabeisen, hart und spröde. Dieses ist das *weiße* Roheisen. Läßt man es aber langsam erkalten, so scheidet sich ein großer Theil der Kohle in kleinen schwarzen graphitähnlichen Blättchen ab, die der Masse ein dunkelgraues Ansehn geben. Mit diesen krystallinischen Blättchen ist die ganze Masse durchzogen. Solches Roheisen nennt man *graues* oder *weiches* Roheisen; es besitzt einige Geschmeidigkeit und läßt sich feilen.

Die Leichtigkeit, mit der das Roheisen seinen Kohlenstoff abscheidet, ist je nach der Art desselben verschieden. So geht das weiße Roheisen selbst nach der langsamsten Abkühlung nicht in graues über, wenn es Schwefel oder Phosphor enthält. Ein Mangangehalt bewirkt ebenfalls eine so schwierige Abscheidung der Kohle; auch pflegt solches Roheisen nach dem Erkalten einen krystallinischen Bruch mit glänzenden sehr breiten Blättern darzubieten, welche sich unter Winkeln von 120° kreuzen, wonach man schließen kann, daß die Krystallform desselben ein regulär sechsseitiges Prisma ist. Dies sogenannte blättrige Roheisen wird aus manganhaltigem Spatheisenstein (§ 782) erhalten.

Bei der Auflösung des weißen Roheisens in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure entweicht mit dem Wasserstoffgase ein widerlich riechendes flüchtiges Oel, das Produkt der Verbindung des Wasserstoffs in statu nascenti mit der Kohle. Löst man aber graues Roheisen auf, so bildet sich zwar auch noch etwas von jenem Oele; der größte Theil des Kohlen-

stoffs der vorher schon abgeschieden war, tritt jetzt mit dem frei werdenden Wasserstoff nicht mehr zusammen.

Unter gewissen Umständen erhält man eine Art Roheisen, die zwischen dem grauen und weißen Roheisen in der Mitte steht. Die Abscheidung des Graphits erfolgt dann nämlich nicht durch die ganze Masse hindurch, sondern nur an einigen Stellen. Dadurch erhält es das Ansehn eines weißen mehr oder weniger grau gefleckten Roheisens, was man dann halbirtes Roheisen nennt.

Verbindung des Eisens mit Silicium.

§ 801. Man erhält eine Verbindung des Eisens mit Silicium, ein Kieseleisen, wenn man in einem Kohlentiegel im Schmiedefeuer Eisenfeile gemengt mit Kieselsäure und Kohle erhitzt. Das Kieseleisen findet sich nachher als eine geflossene Masse, die einige Geschmeidigkeit besitzt. Das Roheisen, vorzüglich das mit heißer Luft erblasene, enthält gewöhnlich 1—2% Kiesel.

Bestimmung des Eisens; seine Scheidung von den vorher betrachteten Metallen.

§ 802. Das Eisen wird fast immer bei Analysen als Sesquioxyd abgeschieden und gewogen. Aus den in Wasser löslichen Oxyd-Salzen fällt man es in der Wärme durch Ammoniak; durch's Erwärmen verliert das Eisenoxydhydrat seine gelatinöse Beschaffenheit zum Theil und kann dann besser gewaschen werden.

Wenn das Eisen in der Lösung aber nicht als Oxyd, Fe^2O^3 (oder Fe^2Cl^3, u. s. w.) enthalten ist, sondern als Oxydul FeO, (oder Chlorür FeCl, u. s. w.), so muß man dieses in Oxyd verwandeln, dadurch, daß man die Lösung entweder mit Salpetersäure verdampft oder einen Strom von Chlorgas einleitet, dessen Ueberschuß dann zuletzt durch Kochen verjagt wird, worauf das Oxyd mit Ammoniak gefällt wird. Wenn man

ein Hinzubringen von Kali in die Lösung nicht zu scheuen braucht, so kann man die Oxydation des Oxyduls leicht dadurch ausführen, daß man zuerst etwas Chlorwasserstoffsäure zusetzt und dann ein wenig chlorsaures Kali. Erhitzt man dann die Lösung zum Sieden, so zersetzen sich Salz und Säure gegenseitig, Chlor wird frei und bewirkt die Oxydation:

$$12\,FeCl + (KO + ClO^5) + 6\,HCl = 6\,Fe^2Cl^3 + KCl + 6\,HO.$$

oder:

$$12\,(FeO + SO^3) + (KO + ClO^5) + 6HCl = 4(Fe^2O^3 + 3SO^3) + 2\,(Fe^2Cl^3) + KCl + 6\,HO.$$

Bisweilen fällt man das Eisen mit bernsteinsaurem Ammoniak, wodurch es noch vollständiger gefällt wird als durch reines Ammoniak, weil letzteres, wenn es im Ueberschuß zugesetzt war, eine geringe Menge von Eisenoxyd lösen kann. Beim Rösten im Platintigel wird das bernsteinsaure Eisenoxyd zersetzt und es bleibt Eisenoxyd zurück.

In einigen Fällen ist man genöthigt das Eisenoxyd durch Kali im Ueberschusse zu fällen. Das so gefällte Eisenoxyd hält dann hartnäckig etwas Kali zurück, was man nur durch wiederholtes Auskochen mit destillirtem Wasser entfernen kann; wenn der Niederschlag aber bedeutend ist, so thut man besser ihn wieder in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu lösen, nachdem man ihn zuvor abfiltrirt und mit etwas heißem Wasser abgewaschen hat, worauf man mit Ammoniak neutralisirt und nun mit bernsteinsaurem Ammoniak wieder fällt.

Enthält die Auflösung organische (nicht flüchtige) Stoffe, wie z. B. Zucker, Weinsäure u. s. w., so wird das Eisenoxyd aus diesen Lösungen durch Kali und Ammoniak entweder gar nicht oder doch nur sehr unvollkommen gefällt. Man bedient sich dann des Ammoniumsulfhydrates zur Fällung; das schwarze Schwefeleisen wird auf dem Filter ununterbrochen mit Wasser, dem ein paar Tropfen Ammoniumsulfhydrat zugesetzt sind, ausgewaschen, damit es sich nicht an der Luft oxydirt. Es wird dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und das Eisenchlorür durch Salpetersäure oder Chlor in Chlorid verwandelt und mit bern-

steinsaurem Ammoniak gefällt (nachdem man vorher die Lösung sorgfältig mit Ammoniak neutralisirt hat).

§ 803. Von den Alkalien trennt man das Eisen, nachdem man sich versichert hat, daß es als Oxyd in Auflösung ist, durch bernsteinsaures Ammoniak. Ebenso läßt es sich von den alkalischen Erden trennen, nur muß man hier wohl beachten, daß dem bernsteinsauren Ammoniak kein kohlensaures Ammoniak beigemischt ist, weil sonst kohlensaure Erden gefällt werden würden. Von der Magnesia scheidet man das Eisen auf dieselbe Weise; wenn die Lösung aber vor der Fällung kein hinreichendes Ammoniaksalz enthielte, so müßte man so viel Salmiak zusetzen, als nöthig sein würde, um die Fällung der Magnesia durch überschüssiges Ammoniak zu verhüten.

Von der Thonerde wird das Eisen als Oxyd durch überschüssiges Kali getrennt, mit dem man den Niederschlag einige Zeit kochen läßt, wodurch alle Thonerde völlig gelöst wird, während das Eisenoxyd ungelöst bleibt. Man übersättigt dann die filtrirte alkalische Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und fällt die Thonerde mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak.

Um Mangan von Eisen zu trennen, muß die Lösung das Mangan als Oxydul und das Eisen als Oxyd enthalten. Man verfährt dann wie bei der Magnesia, indem man das Eisenoxyd durch Ammoniak fällt und die gleichzeitige Fällung des Manganoxydul durch Salmiak verhindert; aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man nun das Mangan durch Ammoniumsulfhydrat.

Bei den Fällungen der Eisenoxydsalze durch Ammoniak oder durch kohlensaures Natron zeigen sich so bemerkliche Farbenveränderungen, daß man sich bei der Trennung des Eisens wirklich danach richten kann, um das Eisensesquioxyd von andern in Lösung befindlichen Monoxyden der Metalle z. B. MnO, ZnO ja auch FeO, als ersten Niederschlag völlig zu trennen, indem man genau zur rechten Zeit mit dem Zusatz des Alkali aufhört. Die sauren Auflösungen der Eisenoxydsalze haben eine ziemlich hellgelbe Farbe; beim allmähligen Zusatze von Ammoniak sieht man, wie die Flüssigkeit allmählig dunkler wird, bis sie, gerade neutral, eine sehr tief rothbraune Farbe

angenommen hat. Wenn man die Lösung dann erwärmt, so wird alles Eisensesquioxyd vollständig gefällt, während die Monoxyde, nach der Formel RO, gebildet, in der Auflösung zurückbleiben; denn diese letzteren, RO, sind im Allgemeinen kräftigere Basen als jene Oxyde R^2O^3. Um diese Trennung gehörig auszuführen, erhitzt man die Lösung zuerst zum Kochen und setzt dann unter beständigem Umrühren oder Schütteln Ammoniak oder kohlensaures Natron zu, bis die Flüssigkeit braun geworden ist, worauf man sie einige Zeit sieden läßt. Wenn die Flüssigkeit nach Abscheidung des braunen Eisenoxydhydrats noch nicht farblos sein sollte, so setzt man noch einige Tropfen Alkali zu, und kocht von Neuem, hiermit fährt man fort, bis die Flüssigkeit alle Eisenfärbung verloren hat. Man filtrirt dann siedend heiß, worauf sich zeigt, daß man nun noch zuvor ziemlich viel kohlensaures Natron zusetzen muß, ehe von den übrigen Monoxyden, RO, etwas gefällt wird, so daß eine ziemlich große Zwischenzeit existirt zwischen der völligen Ausfällung des Eisens und der beginnenden Ausfällung der Monoxyde.

Deshalb kann selbst die Trennung des Eisenoxydes vom Eisenoxydul, wenn beide in einer Lösung bestimmt getrennt werden sollen, ziemlich genau auf diese Weise ausgeführt werden; nur muß man den Luftzutritt dann möglichst abhalten, um zu verhindern, daß das Oxydul in Oxyd übergeht. Man hat nicht selten bei der Analyse von Mineralien die beiden Oxyde des Eisens getrennt zu bestimmen, dies läßt sich folgendermaßen genau ausführen: das fein gepulverte Mineral wird in einem kleinen Kolben in heißer Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; um das Eindringen der Luft zu verhindern, hält man die Lösung stets im Kochen, bis die meiste freie Säure verdampft ist. Man verdünnt dann den Rückstand mit siedendem Wasser und fällt das Eisenoxyd durch tropfenweise zugesetztes kohlensaures Natron, in der obenangegebenen Weise; der Luftzutritt muß dabei möglichst vermieden werden. Wenn sich die Lösung entfärbt hat, so läßt man sie einige Zeit in verschlossenen Kolben absetzen; die klare Flüssigkeit wird abgegossen, der Rest möglichst rasch filtrirt und mit siedendem Wasser gewaschen. Aus der

filtrirten Lösung fällt man dann, nach vorheriger Umwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid mittelst Chlor, das Eisenoxyd durch überschüssiges kohlensaures Natron oder Ammoniak.

§ 804. Es ist aber sehr schwierig zu vermeiden, daß bei diesem Verfahren etwas Oxydul durch den Luftzutritt in Oxyd übergeht. Genauere Resultate liefert eine andere Methode, die in vielen Fällen anwendbar ist. Wenn man nämlich in eine Auflösung von übermangansaurem Kali die Auflösung eines Eisenoxydulsalzes oder von Eisenchlorür gießt, so entfärbt sich das übermangansaure Salz augenblicklich, indem es sich in Manganoxydul und Kali zerlegt, und in Sauerstoff, der das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt. So lange noch Eisenoxydul in der Lösung befindlich ist, wird das zugesetzte übermangansaure Salz gleich entfärbt; sobald aber alles Oxydul vollständig in Oxyd verwandelt ist, so ertheilt der nächste Tropfen der Auflösung des übermangansauren Salzes der Eisenlösung eine deutliche rothe Farbe. Wenn die Lösung des übermangansauren Salzes titrirt ist d. h. wenn man vorher ihren Gehalt an Uebermangansäure bestimmt hat, so braucht man nur das Volum der Lösung zu bestimmen, die zur vollständigen Oxydation des Oxyduls nöthig ist.

Das übermangansaure Kali, was man zu dieser titrirten Lösung anwendet, erhält man durch zweistündiges Glühen von 2 Th. Mangansuperoxyd mit 3 Th. Kalihydrat und 1 Th. chlorsaurem Kali in einem irdenen Tiegel. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Masse, behandelt sie mit dem 3—4fachen Gewicht Wasser, filtrirt durch Asbest, um das Mangansesquioxyd abzuscheiden, und setzt nun so viel verdünnte Salpetersäure zu, daß die Lösung eine schön violette Farbe annimmt. Man bewahrt sie in einer gut verschlossenen Flasche auf, weil sie, in Berührung mit dem in der Luft schwimmenden organischen Staube, sich rasch verändern würde.

Diese Lösung muß nun titrirt werden. Man wägt zu diesem Zwecke sehr genau 1 Gramm sehr blanken eisernen Clavierdraht ab, löst ihn mit 25 Cubik Centimeter Chlorwasserstoffsäure auf, und verdünnt die Lösung mit frisch ausgekochtem

Wasser, so daß die Auflösung nahe zu 1 Liter beträgt. Andererseits nimmt man 100 Theilungen der Auflösung vom übermangansaurem Kali aus der graduirten Bürette (Fig. 456). Diese Auflösung gießt man in das Gefäß B, (Fig. 457) worin sich das aufgelöste Eisenchlorür befindet, wobei man letzteres stets in kreisender Bewegung erhält. Man fährt mit dem ganz allmähligen Zusatze von übermangansaurem Kali fort, bis die Flüssigkeit bleibend einen röthlichen Ton annimmt. Man bemerkt sich die Anzahl der Theilungen und der Bruchtheile die man dazu nöthig hatte. Wir wollen annehmem, die Zahl sei 75.5^{T}. Daraus ergiebt sich dann, daß $75,5^{T}$ der Auflösung von übermangansaurem Kali einem Gramm metallischem Eisen entsprechen, wenn es als Chlorür, FeCl, in einer Lösung enthalten ist; folglich entspricht 1^{T} des übermangansauren Kalis $0,01324^{gr}$ metallischem Eisen.

Fig. 456.

Fig. 457.

Sobald dies festgestellt ist, braucht man, um den Gehalt an Eisenoxydul und Eisenoxyd zu bestimmen, nur 1 Gramm der zu untersuchenden Substanz in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen; man verdünnt die Lösung mit ausgekochtem Wasser, so daß sie etwa ein Liter beträgt, worauf man vorsichtig die titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali zusetzt, bis die Lösung einen röthlichen Schein bleibend annimmt. Gesetzt man hätte 22^{T} verbraucht; so muß die Substanz $22 \times 0,01324^{gr}$ oder $0,291^{gr}$ Eisen als Oxydul oder $0,374^{gr}$ Eisenoxydul enthalten.

Es bleibt nun noch die Menge von Eisen zu bestimmen übrig, welche als Sesquioxyd in der Lösung enthalten ist. Dies läßt sich leicht auf dem nämlichen Wege wie vorher ausführen. Man löst wieder 1 Gramm der Substanz in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und setzt der Lösung allmählig 4 Gramm schwefligsaures Natron zu, was man in wenig Wasser aufgelöst hat. Die schweflige Säure, welche von der Chlorwasserstoffsäure aus dem schwefligsauren Natron frei gemacht wird, verwandelt das Eisenchlorid in Eisenchlorür, so daß sich dann alles Eisen in der Lösung als Eisenchlorür befindet. Man erhitzt nun zum

Kochen, um die überschüssige schweflige Säure auszutreiben, und verdünnt die Lösung etwa auf ein Liter; jetzt wird das übermangansaure Kali, wie vorher, zugesetzt. Gesetzt, man habe 36^{T} aus der Bürette verbraucht bis die Lösung in B bleibend einen röthlichen Ton annahm, so muß die Substanz $36 \times 0{,}01324^{gr}$ oder $0{,}477^{gr}$ metallisches Eisen enthalten. Aus der vorigen Bestimmung ergab sich, daß sie $0{,}291^{gr}$ Eisen als Oxydul enthielt, folglich bleiben $0{,}186^{gr}$ Eisen übrig, die darin als Sesquioxyd enthalten sein mußten; dies entspricht $0{,}266^{gr}$ Sesquioxyd.

Der Eisenhüttenproceß.

§ 805. Die einzigen Eisenerze sind die Oxyde und das kohlensaure Eisenoxydul. Schwefeleisen wird, trotz seines häufigen Vorkommens in der Natur nicht auf Eisen bearbeitet, weil die Gewinnungskosten zu hoch kommen würden, und das erhaltene Eisen doch von schlechter Beschaffenheit sein würde. Die hauptsächlichsten Erze sind:

1) Magneteisenstein, welcher im ältern Gebirge, hauptsächlich im Glimmerschiefer, mächtige Stöcke bildet. In einzelnen schön ausgebildeten Oktaedern findet er sich zerstreut mitten in diesen Schiefern. Das Erz ist gewöhnlich sehr reich und giebt ein vortreffliches Eisen. Ein großer Theil des schwedischen Eisens wird aus diesem Erze gewonnen.

2) Wasserfreies Eisensesquioxyd, es findet sich bisweilen im Uebergangsgebirge und im Secundärgebirge in mächtigen Stöcken, die manchmal wahren Schichten gleichen. Das Oxyd findet sich darin amorph; es führt den Namen Roth-eisenstein. Bisweilen befindet es sich auf Gängen im älteren Gebirge, z. B. zu Framont in den Vogesen. Dies Erz wird auf sehr vielen norddeutschen Hütten verschmolzen.

Der Eisenglanz findet sich meist auf Gängen; doch selten in hinreichender Menge um Eisenhütten damit speisen zu können. Er bildet auch bisweilen beträchtliche Stöcke im ältern Gebirge; zu den merkwürdigsten Lagerstätten dieses Erzes gehört die auf der Insel Elba.

3) Das Eisenoxydhydrat, welches sich im Uebergangsgebirge oder an der Grenze des secundären und des Uebergangsgebirges in Form von braunen verwachsenen Massen findet, der sogenannte Brauneisenstein. Die Hütten der Pyrenäen verschmelzen diese Art von Eisenerz.

4) Das Eisenoxydhydrat, was sich in kleinen verwachsenen Körnern findet. Man nennt es Bohnerz oder Linsenerz. Es kommt in Stöcken A vor (Fig. 458) an der Grenze gewisser Juraschichten, häufiger findet es sich aber in den Tertiärschichten, welche die Plateaus von Jurakalk und Kreide bedecken. Die Größe der Körner wechselt von der einer Erbse bis zu der eines Hirsekorns. Die meisten Hütten des mittleren Frankreichs, der Champagne und im Berry verschmelzen dies Erz.

Fig. 458.

In gewissen Juraschichten findet man das Eisenoxydhydrat in kleinen verkitteten Körnern, zu wirklichen Schichten angehäuft, Linsenerz oder wegen der Aehnlichkeit mit Fischrogen: Rogenerz genannt.

5) Spatheisenstein oder krystallisirtes kohlensaures Eisenoxydul, bisweilen mit ziemlich viel kohlensaurem Manganoxydul verbunden. Er findet sich auf Gängen im alten und im Uebergangsgebirge. Er begleitet auch bisweilen die Brauneisensteine, die sich auf der Grenze der alten und der Uebergangsgebirge finden. Dies Erz liefert durch Verschmelzen mit Holzkohle das blättrige Gußeisen, welches zur Stahlfabrikation dient.

6) Der thonige Sphärosiderit, in den Schichten des Schieferthon's, Letten's und Mergel's im Steinkohlengebirge, wo er in abgeplatteten oder rundlichen Nieren oder Knauern vorkommt. Er ist oft sehr reich an Eisen und bildet da ein um so kostbareres Eisenerz, wo sich das Brennmaterial in der Nähe findet, so daß das Ausbringen des Eisens keine bedeutende Kosten veranlaßt. An diesem Eisen ist England sehr reich.

7) Endlich findet man noch in einigen tiefgelegenen Ebenen, unmittelbar unter der Decke von Humus, welche die Oberfläche bildet, ein Eisenerz, welches aus Eisenoxydhydrat, gemengt mit phosphorsaurem Eisenoxyd, besteht. Dies Erz liefert das phosphorhaltige Gußeisen, was nur beschränkte Anwendung finden kann. Man nennt es Wiesenerz oder Sumpferz.

Bisweilen findet sich das Eisen auch gediegen in der Natur. Es bildet dichte Massen, oft von sehr beträchtlicher Größe, die meteorischen Ursprungs sind. Dies Meteoreisen ist niemals rein, es ist stets mit mehr oder weniger Nickel verbunden. Manchmal ist es auch nur eingesprengt in ein graues Gestein, dessen Oberfläche gewöhnlich verschlackt ist, als ob diese eine beginnende Schmelzung erlitten hätte. Man nennt diese Massen dann Meteorsteine oder Aerolithen. Wahrscheinlich durchläuft eine große Menge von diesen Meteoren den Weltraum, unter dem Einflusse derselben Kräfte, welche die Planeten in ihrer Bahn erhalten; wenn sie dann auf ihren Bahnen sich unserm Planeten zu sehr nähern, so fallen sie hier nieder. Manchmal besitzt das Meteoreisen die Eigenschaft eines guten Schmiedeeisens, so daß man daraus schneidende Instrumente geschmiedet hat.

§ 806. Die Eisenerze werden niemals einer vorbereitenden mechanischen Aufbereitung unterworfen. Die körnigen Erze sind gewöhnlich durch einen eisenarmen Thon verkittet. Dieser Thon wird durch Abschlämmen entfernt (§ 735).

Die festen Erze müssen oft einem vorläufigen Rösten unterworfen werden; man bemerkt oft, daß sie dadurch leicht flüssiger werden. Beim Rösten wird das Wasser nebst der Kohlensäure ausgetrieben, wenn letztere im Erze enthalten ist; die Hauptwirkung besteht aber darin, daß das Erz aufgelockert und porös wird.

§ 807. Wir haben gesehen (§ 766), daß die Eisenoxyde leicht zu reduciren sind, wenn sie in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt werden; dieselbe Wirkung zeigt auch Kohlenoxydgas. Die Reduction des Eisenoxydes in den Erzen kann danach eine großen Schwierigkeiten haben. Das metallische Eisen befindet sich nun aber sehr fein vertheilt in der Gangart, und

seine Theilchen können sich nicht vereinigen. Wenn die Gangart sehr leicht flüssig ist, so brauchte man nur das Erz bis zum Schmelzpunkte der Gangart zu erhitzen; wenn man dann diesen Metallschwamm stark hämmerte, so würden sich die Eisentheilchen vereinigen und die Gangart würde als flüssige Schlacke ausgepreßt werden. Wenn die Gangart aber sehr schwerflüssig ist; so wird sie nicht eher schmelzen, als bis das Eisen in Berührung mit Kohle sich in Roheisen verwandelt, und man würde dann kein Stabeisen mehr erhalten, sondern Roheisen.

Die gewöhnliche Gangart der Eisenerze ist nun Thon oder Quarz, also zwei fast unschmelzbare Substanzen. Man bringt sie aber auf zweierlei Weise zum Schmelzen. Wenn man sehr reiche Erze anwendet, und sogleich Stabeisen zu erhalten wünscht, so erhitzt man das Erz mit Kohlen; dann verbindet sich die Gangart mit einer Portion noch nicht reducirten Eisenoxydes, es bildet sich so ein sehr leicht schmelzbares Doppelsilicat von Thonerde und Eisenoxydul. Es ist also nicht nöthig, daß man dabei die Hitze so sehr hoch steigert; das Eisen wird dann nicht in Roheisen verwandelt, man braucht nur das schwammige Metall unter dem Hammer zusammenzuhämmern und die Schlacke auszupressen. Dabei findet ein unvermeidlicher Verlust von Eisenoxyd statt, und zwar um so mehr, je mehr Gangart im Erze enthalten ist. Es können deshalb nur sehr reiche Erze nach diesem Verfahren bearbeitet werden.

Wenn man das Eisen des Erzes aber vollständig gewinnen will, so muß man die kieselsaure Thonerde schmelzbar machen ohne ihr das Eisenoxyd als Basis darzubieten. Die einzige Basis, welche sich mit Vortheil dazu anwenden läßt, ist Kalk. Aber das Doppelsilicat von Thonerde und Kalk ist viel schwerflüssiger als das von Thonerde und Eisenoxyd. Bei der zur Schmelzung desselben erforderlichen Hitze geht das Eisen in Roheisen über, es schmilzt gleichzeitig mit der Schlacke.

Diese beiden Verfahrungsarten liefern wie man sieht, sehr verschiedene Resultate. Die erste wird nur noch in wenigen Gegenden angewandt; sie verlangt reiche und sehr reine Erze und verbraucht sehr große Massen von Kohlen. In den Pyrenäen

wird diese sogenannte Luppefrischarbeit nach der catalonischen Methode noch betrieben.

Die catalonische Luppenfrischarbeit.

§ 808. Eine catalonische Luppenfrischschmiede (oder Luppenfrischfeuer, besteht aus dem Tiegel oder Feuer, von einer viereckigen Vertiefung U gebildet, (Fig. 459 und 460), die etwa 0,7m Tiefe hat und sich an einer der Hüttenwände befindet. Das Feuer wird in einer groben Mauerung aus trocknen Steinen, die mit Thon verbunden werden, angelegt. Der vom Feuer oder Tiegel eingenommene Theil der Mauerung ruht nicht direkt auf dem Boden, sondern anf mehreren kleinen gemauerten Bogen, die dazu dienen das Eindringen von Feuchtigkeit in das Feuer und die Störung von dessen Gange zu verhindern. Ueber diesen Bogen befindet sich eine Lage von Schmiedeasche und Thon, worauf dann eine Granitplatte ruht, die die Sohle des Feuers (d. i. den Boden des Tiegels) bildet. Ueber dem Steine erheben sich nun die 4 Seitenwände des Feuers:

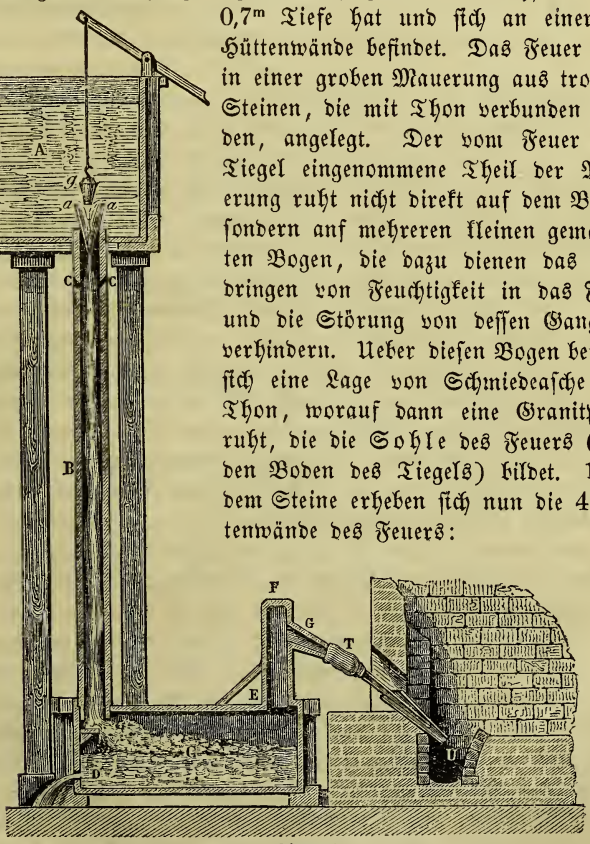


Fig. 459.

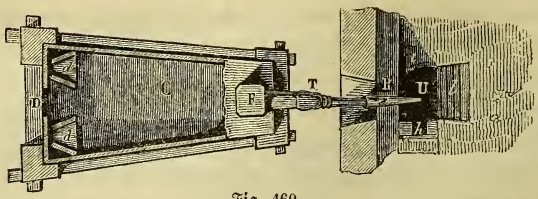


Fig. 460.

Die Vorderseite h (chio genannt) nennen wir die Schlackenseite;
Dieser gegenüber liegt i das Gewölbe (cave);
Zur Linken die Formwand (porges);
Zur Rechten l die Windseite (ore oder contrevent).

Die Vorderseite steht vertikal und ist etwa 0,65^{m} hoch; sie wird von drei auf den Kanten stehenden Eisenplatten, sogenannten Zacken, gebildet. Die beiden seitlichen heißen Schlackenzacken; in der Mitte steht der Stützzacken; auf dieser stützt der Arbeiter die eiserne Hebestange, womit er die während der Arbeit gebildete zusammengeklebte Eisenmasse, das Stück aufhebt. Eine kleine Bank, welche die Vorderseite des Feuers stützt, erleichtert diese Arbeit.

Die linke Wand, die Formwand, ist vertikal; sie besteht aus den Eisenstücken t, t, t (Fig. 462), die auf die schmale Kante über einander gestellt werden.

Die rechte Wand, die Windseite, besteht aus den keilförmigen Eisenstücken s, s, s, die etwas geneigt liegen, so daß sie im Ganzen eine gekrümmte Fläche darbieten (Fig. 462).

Das Gewölbe i besteht ganz aus Mauerwerk, mit Lehm verbunden, es ist eine Wand, die 5 bis 8° von innen nach außen geneigt ist.

Die Form Z, welche die Luft in das Feuer leitet, ruht auf der obersten Eisenplatte, dem Formzacken. Sie besteht aus einem kupfernen abgestumpften Kegel, die Ränder der Kupferplatte werden nicht zusammengelöthet, sondern müssen ohne Loth dicht an einander schließen. Die Stellung der Form ist von großem Einfluß auf den Gang der Arbeit; ihre Neigung schwankt zwischen 35—40°. Die Luft wird aus dem Windkasten zur Form mittelst der kupfernen Düse T geführt, die

durch ein Lederrohr mit dem Windrohr G des Gebläses verbunden ist.

Die Tiefe des catalonischen Feuers beträgt etwa 0,7m
Die mittlere Breite der Schlackenseite und des Gewölbes . . 0,6
Die mittlere Breite der Windseite nach unten zu 0,7
" " " " " " oben " 1,0

Das Gebläse der catalonischen Luppenfrischheerde (trompe) besteht aus folgenden Theilen:

1) Ein oberer Wasserbehälter A (Fig. 460), der von einem Bache gespeist wird.

2) Zwei Röhren B, etwa 8 Meter hoch, aus Baumstämmen gebildet die inwendig ausgehöhlt sind; sie gehen durch den Boden des Bassin A.

3) Ein unterer Kasten C mit 2 Oeffnungen; eine unten, D, die andere, E, oben angebracht, auf dieser Oeffnung befindet sich der kleine Windkasten EF, von dem aus das Windrohr G die Luft zur Form führt. Die obere Mündung der Röhren B wird durch die Bretter aa verengt; letztere werden durch Latten festgehalten. Es bleibt so zwischen den Brettern eine enge Oeffnung, Schlund (étranguillon). In gleicher Höhe mit dem Schlunde sind die Seitenwände der Röhre an drei Stellen etwas schief von außen nach innen geneigt durchbohrt; diese Löcher cc sind die Sauglöcher (aspirateurs). Mit ihrem unteren Ende reichen die Röhren ein wenig durch die obere Wand des Kasten C in dieser hinein und münden dicht über einer kleinen Bank d.

Wenn nun das Wasser aus dem oberen Behälter A durch den engen Schlund in den senkrechten Röhren herabstürzt, so zieht es die äußere Luft in seiner Bewegung mit fort, die also durch die Oeffnungen cc eingesogen wird. Das Wasser bricht sich auf der Bank d und fließt durch die untere Oeffnung D ab, während die eingesogene Luft durch die Düse G entweicht. Holzkeile gestatten die Regulirung in der Stellung der Schlundbretter aa. Um nach Belieben die erforderliche Windstärke zu erhalten, je nach dem Gange der Arbeit, läßt der Arbeiter den Keil g nur mehr oder weniger herab am Ende eines geglieder-

ten Hebelzuges, der unten von der Schmiede aus durch den Zug an einer Kette gestellt wird. Indem man dadurch die Menge des einfallenden Wassers regulirt, wird dadurch auch die Menge der eingesogenen Luft bedingt.

Der Hammer (mail), welcher zum Schmieden des Eisens angewandt wird, ist in Fig. 461 dargestellt. Er besteht aus einer etwa 600 Kilogr. schweren Bahn P aus Roheisen, und ist auf

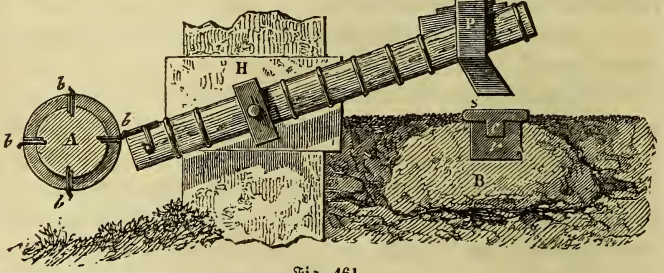


Fig. 461.

einen Baum von Buchenholz befestigt, der mit eisernen Reifen umgeben ist. Ein Stück Roheisen H, was auf dem Hammerbaum festsitzt, nimmt die beiden Zapfen auf, um die sich der Hammer dreht.

Der Hammer wird am Schwanze durch die eisernen Daumen (Frösche) b, b, b, einer Wasserradswelle A gehoben.

Der eiserne Ambos S wird mittelst eines Hakens c auf einem Stück Roheisen r befestigt, welches selbst mittelst hölzerner Keile entweder in einen starken Eichenklotz oder in einen Granitblock B, der im Boden der Hütte festliegt, sehr fest eingelassen wird. Um den Fall des Hammers zu beschleunigen, der 100—120 Schläge in der Minute thun soll, legt man unter das Schwanzende einen Prellstein.

§ 809. Bei dieser Einrichtung der Schmiede ist nun die Arbeit selbst folgender Art:

Wenn das Stück von der vorigen Schmelzung vom Heerde oder Feuer fortgenommen ist, um unter dem Hammer verschmiedet zu werden, so wird gleich wieder eine neue Schmelzung eingerichtet. Die noch glühenden Kohlen werden deshalb zuerst

aus dem Heerde ausgeräumt und aller anhängende Schmutz von den Wänden und von der Sohle entfernt. Die Kohlen werden nun wieder hinein geworfen in den Heerd, der davon bis zur Höhe der Form angefüllt wird. Der Arbeiter theilt nun den Feuerraum in zwei Behälter, in dem er eine Schaufel senkrecht und parallel mit der Formwand aufstellt, so daß der Raum zwischen der Formwand und der Schaufel doppelt so groß ist, als der zwischen der Schaufel und der Windseite. Während der größere Raum, zwischen der Form und der Schaufel mit Kohlen gefüllt wird, schichtet man im kleinern Raume zwischen der Windseite und der Schaufel das Erz in nußgroßen Stücken auf. In dem Maaße, wie sich der untere Raum füllt, erhöht man die Schaufel allmählig und bildet eine Erzmauer, die sich 0,2^{m} über die Windseite erhebt. Das Erz wird in Form eines Eselsrückens (Fig. 462) dfg aufgeschichtet, dessen Grat f einerseits an die Gewölbseite, andererseits an die Bank der Schlackenseite anstößt.

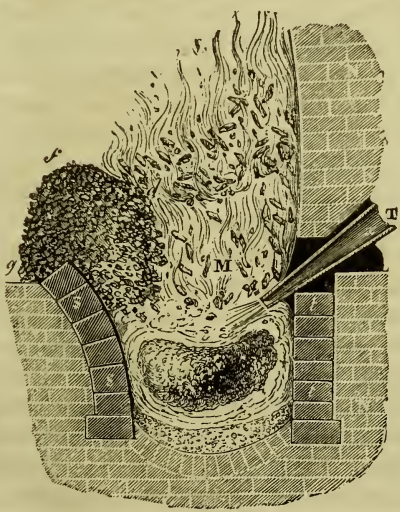


Fig. 462.

Die Oberfläche fg des Erzes wird mit einer Lage von Gestübbe sorgfältig bedeckt. Der Raum M zwischen dem Erze und den Feuerwänden wird mit Holzkohlen ausgefüllt.

Wenn die Füllung so vorgerichtet ist, so giebt man anfangs schwachen Wind, allmählig stärker. Allmählig reducirt sich das Metall aus dem Erze. Während dieser Zeit wird das Stück von der vorigen Arbeit zu Stäben geschmiedet, nachdem es zuvor in 4 Theile zerschnitten ist, wie wir bald sehen werden. Zu diesem Zwecke erhitzen sie

das Stück Eisen im Feuer, indem sie es mitten in die glühenden Kohlen des Raumes M über der Form legen. Wenn es gehörig erhitzt ist, so wird es unter dem Hammer bearbeitet.

In dem Maaße wie die Kohlen wegbrennen, schüttet man neue nach, wobei man auch nach und nach feineres Erz und Erzstaub (greillade) auffschüttet, was sich beim Zerschlagen des dichten Erzes bildet. Damit dieser Erzschutt nicht zu leicht zwischen den Kohlen durchfällt, so besprengt man ihn mit wenig Wasser.

Unter dem Einflusse der einströmenden Luft verbrennt die in der Nähe der Form befindliche Kohle zu Kohlensäure, weiter entfernt von dieser verwandelt sich aber die Kohlensäure in Berührung mit überschüssiger Kohle in Kohlenoxydgas. Dies Kohlenoxydgas muß nun größtentheils durch das erhitzte Erz hindurchstreichen und reducirt so das Eisenoxyd zu metallischem Eisen. Jedoch wird nicht alles Eisen zu Metall reducirt; ein Theil verbindet sich als Oxydul mit der Gangart des Erzes und bildet ein zusammengesetztes leichtflüssiges Silicat. Diese Schlacke läßt man ausfließen, indem man eine kleine Oeffnung am unteren Theile der Schlackenseite öffnet.

Nach zwei Stunden hat der mit den Kohlen niedergehende Erzschutt auf der Sohle des Heerdes eine gewisse Menge Eisen geliefert. Der Arbeiter fängt nun an, sich mit der Bildung des Stückes zu beschäftigen. Der Wind wird verstärkt; er schiebt zwischen der Windseite und dem Erz hindurch vorsichtig eine eiserne Brechstange und nähert allmählig das Erz, was ihm am besten vorbereitet scheint, der Form. Gleichzeitig läßt man die Gichten von Kohlen und Erzschutt häufiger niedergehn.

Etwa fünf Stunden nach dem Beginn der Arbeit ist das Erz völlig im Feuer niedergegangen, und der Arbeiter sucht nun mit seiner Brechstange die verschiedenen Stücke von schwammigem Eisen zu einem einzigen zu vereinigen.

Während der letzten Arbeitsstunde zerkleinern die unbeschäftigten Arbeiter unter dem Hammer das zur nächsten Schmelzung nöthige Erz; der feine Staub wird dann abgesiebt und später als Schutt (greillade) verbraucht.

Das gehörig erhitzte Stück (massé) kommt nun unter den

Hammer. Die flüssige Masse wird ausgepreßt, wodurch das schwammige Eisen dicht wird. Um das Stück in zwei Hälften zu theilen, legt man es auf einen langen eisernen Keil und läßt nun den Hammer darauf schlagen. Die Hälften des Stückes werden unter dem Hammer zu länglich parallelopipedischen Stücken geformt und noch einmal durchschnitten. Die so erhaltenen Theile, die Kolben oder Schirbeln, werden dann während des Anfangs der nächsten Schmelzung zu Stäben ausgereckt.

Eine Arbeit dauert gewöhnlich 6 Stunden; man gewinnt dabei 140—150 Kilogr. verkäufliches Eisen, wozu 470 Kil. Erz und etwa 500 Kil. Kohlen verbraucht werden.

Dies Verfahren, direkt Stabeisen zu gewinnen, wird fast nur noch in den Pyrenäen, auf Corsika und in einigen spanischen Provinzen angewandt. Die größte Menge Eisen wird im Hohofen ausgebracht. Man sucht dann durch Anwendung sehr hoher Temperatur das Eisen so vollständig als möglich aus den Erzen auszubringen. Dabei nimmt das Eisen aber eine gewisse Menge von Kohlenstoff auf und verwandelt sich dadurch in Roheisen, welches viel leichter schmelzbar ist als das Stabeisen.

Der Hohofenbetrieb.

§ 810. Der Hohofen (Fig. 463) besteht aus zwei abgestumpften Kegeln C, B, die mit ihrer Basis verbunden sind. Der obere abgestumpfte Kegel C, der Schacht (cuve) hat zur innersten Wand den Kernschacht ii aus feuerfesten Backsteinen gemauert; dieser wird von einem Raume umgeben, welcher mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. zerstoßenen Hohofenschlacken, ausgefüllt ist. Diese Füllung wird von außen von einem Rauhschacht (Schachtfutter) ll' umgeben, welcher ebenfalls aus feuerfesten Steinen gebaut ist. An diesen schließt sich das äußere Hauptgemäuer, der Mantel oder die Rauhmauer des Ofens, pp'qq'. Die obere Oeffnung des Schachtes, G nennt man die Gicht (gueulard); über ihr erhebt sich der Gichtmantel F, mit einer oder mehreren Thüren, um Brennmaterial und Erz in den Ofen zu bringen. Der untere Kegel B, die Rast

(étalages), wird gewöhnlich aus sehr schwer schmelzbarem quarzigen Gestein gebaut, das hiezu mit größter Sorgfalt ausgewählt werden muß, da die Haltbarkeit des Ofens zum großen

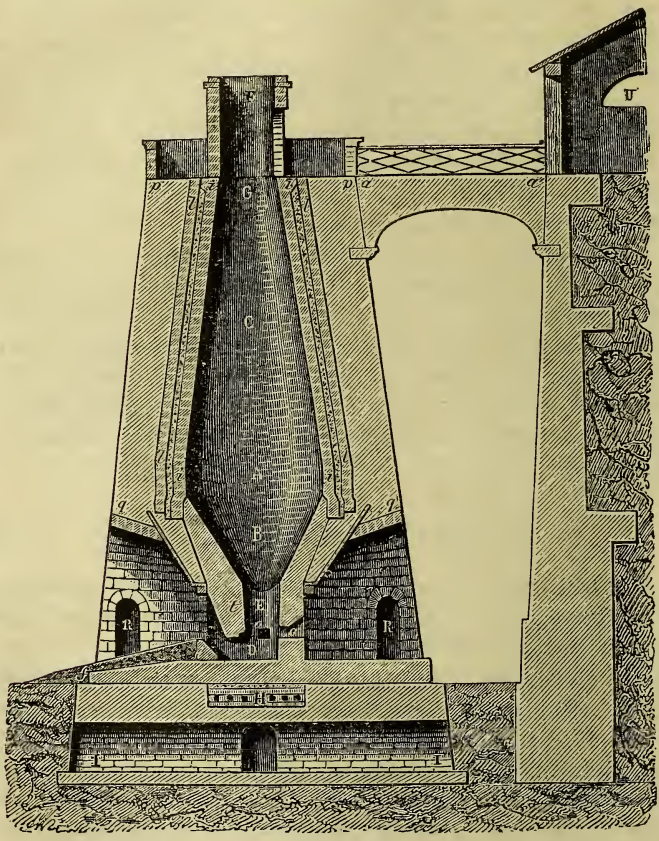


Fig. 463.

Theil davon abhängt. Bisweilen wird die Rast aber auch aus feuerfesten Backsteinen gebaut. Auf der Grenze von Schacht und Rast vermeidet man den einspringenden Winkel, der an der Basis der beiden sich berührenden Kegel im Innern entstehen

würde dadurch, daß man zwischen beiden die Mauerungen A cylindrisch oder schwach gekrümmt, macht.

Unter der Rast liegt ein prismatischer Raum E, das Gestell (ouvrage), aus feuerfestem Gestein. Auf drei Seiten reicht das Gemäuer des Gestells bis auf den Boden des Ofens, wo sich der Heerd mit dem Eisenkasten (creuset) D befindet. Auf der vierten Seite t reicht die Mauer aber nur bis auf einige Decimeter über den Boden des Ofens herab. Sie bildet hier den Tümpel (tympe); er wird getragen von starken eisernen Trägern, die in die Seitenwände des Gestells eingelassen sind.

Den Boden des Ofens bildet ein quarziges Gestein, unter dem sich Kanäle befinden, die der Luft freie Circulation unter dem Ofen gestatten. Damit sich aber kein Wasser darin sammeln kann, was nicht nur den Eisenkasten abkühlen, sondern auch große Unglücksfälle veranlassen könnte, so erbaut man die Rauhmauer des Hohofens über gewölbten Galerieen JJ'. Auf drei Seiten bilden die verlängerten Wände des Gestells die Wände des Heerdes; seine vierte Wand wird von einem prismatischen Steine d, dem Wall- oder Dammsteine (dame) gebildet, welcher sich dicht vor dem Tümpel befindet, so daß also der vordere Theil des Eisenkastens oben eine Oeffnung darbietet zwischen dem Dammsteine und dem Tümpel. Wir wollen den Theil des Ofens, wo sich der Tümpel und der Dammstein befinden, die Vorderseite des Ofens nennen, die dieser gegenüberliegende die Hinterseite und die beiden andern die Seitenwände. Auf der Hinterseite und den beiden Seitenwänden befinden sich die Oeffnungen o für die Form, um die Luft in den Hohofen zu leiten. Die Formöffnungen liegen alle in gleicher Horizontalebene, etwas tiefer als der untere Rand des Tümpels..

Vier gewölbte Aushöhlungen in der Rauhmauer des Ofens gestatten den Zugang zum Gestell, zu den Formen und zum Eisenkasten; auch laufen Seitengallerien R rings um den Ofen herum, um leicht die Formen nachsehen zu können. Die Anordnung der Formen und der die Luft vom Gebläse zu leitenden Düsen ersieht man aus Fig. 464, die einen horizontalen Durchschnitt des Ofens, in der Höhe der Formen, darstellt.

In jeder Düse läßt sich die Windmenge mittelst eines Schiebers oder eines Ventils gehörig reguliren.

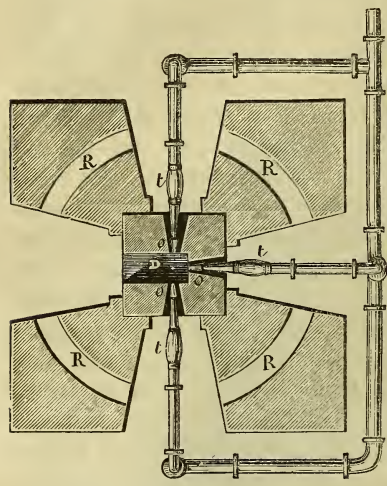


Fig. 464.

Wo die Localitäten es zulassen baut man den Hohofen an eine steile Böschung MM′ (Fig. 463), deren Seite durch Mauerung befestigt wird. An der Seite oder auf der Höhe der Böschung wird im Niveau mit der Gicht eine Terrasse angelegt. Eine Brücke aa′ verbindet diese Terrasse mit der Gicht pp′.

Beim Baue des Ofens werden in der Rauhmauer zahlreiche kleine Luftkanäle gelassen, die sich nach außen öffnen und das leichtere Entweichen aller Wasserdämpfe beim Anblasen des Ofens gestatten.

Die Form ist ein conisches Rohr abcd mit einer Doppelwand aus Gußeisen oder Kupfer (Fig. 465). Da sie bei der hohen Temperatur des Gestelles leicht schmelzen könnte, so läßt man durch die Doppelhülle stets einen Strom von kaltem Wasser hindurchströmen. Dieses strömt ein durch das Rohr t und fließt durch t′ wieder aus. Die Formöffnung, das Auge, reicht bis zur innern Wand des Gestelles. Die Düsen B sind in der Form befestigt; sie sind mit den gußeisernen Windröhren des Gebläses mittelst biegsamer lederner Schläuche A verbunden, wodurch ihre Handhabung sehr erleichtert wird. Die drei Formen liegen in derselben Horizontalebene; aber die Achsen der beiden Formen auf den beiden Seitenwänden liegen nicht in einer geraden Linie, sondern sie sind einige Centimeter von ein-

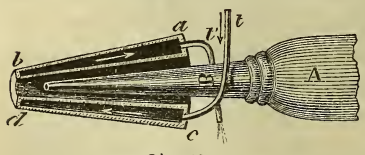


Fig. 465.

ander gerückt, damit die beiden Luftströme nicht unmittelbar gegen einander strömen.

§ 811. Das Gebläse des Hohofens besteht aus einem großen Cylinder A (Fig. 466) aus Gußeisen, in dem sich der gußeiserne Kolben P auf und nieder bewegt; dieser ist an seiner Peripherie mit Hanfschnüren oder mit Leder umlegt, um ihn im Luftcylinder luftdicht schließend zu machen. Der Cylinder ist oben und unten geschlossen. Der obere Deckel trägt eine mit gefettetem Werg gefüllte Stopfbüchse m, durch die die Kolbenstange hindurchgeht. Zwei Seitenöffnungen c, c′ sind im oberen Deckel angebracht: die eine c steht mit der äußeren Luft in Verbindung und ist mit einer Ventilklappe versehen, die sich von außen nach innen öffnet; die andere c′ communicirt mit dem seitlichen gußeisernen Cylinder B; sie ist mit einer Klappe versehen, die sich von innen nach außen öffnet. Am Boden hat der Cylinder ebenfalls zwei Oeffnungen: die eine, l, deren Klappe sich von außen nach innen öffnet, setzt den unteren Theil des Cylinders mit der äußeren Luft in Verbindung; die andere Oeffnung e′ die mit dem nebenstehenden Cylinder B communicirt, hat eine von innen nach außen sich öffnende Klappe.

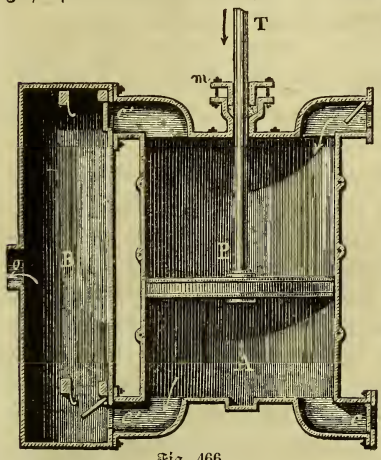


Fig. 466.

Denken wir uns der Kolben habe grade im Cylinder seinen höchsten Stand erreicht und fange eben an niederzugehen. Wenn die Klappen c c′ geschlossen sind, so wird sich die Luft im oberen Theile des Cylinders ausdehnen und verdünnen, und ihre Spannkraft wird stets schwächer werden. Der äußere Druck wird bald stärker als der innere sein, die Klappe c′ wird fest gegen die

Oeffnung c' gepreßt werden, so daß die Verbindung zu dem Seitencylinder B und dem Obertheile des Cylinders A abgesperrt ist. Die Klappe c wird sich aber öffnen und Luft in den Obertheil des Cylinders einlassen. Gleichzeitig wird beim Niedergange des Stempels die im Untertheile des Cylinders enthaltene Luft mehr und mehr zusammengepreßt werden, so daß ihre Spannkraft bald größer als die äußere Luft werden wird, die Klappe e wird stark gegen die Oeffnung e gepreßt werden, aber die Klappe e' wird sich öffnen und die zusammengepreßte Luft im Untertheile des Cylinders wird in den Seitencylinder B getrieben werden und von da in die gußeisernen Windröhren, welche sie zur Form leiten. So wird beim Niedergange des Kolbens im Obertheile des Cylinders Luft eingesogen, während vom Untertheile die vorher eingesogene Luft zur Form getrieben wird. Das Umgekehrte findet beim Aufsteigen des Kolbens statt: der Untertheil saugt dann die äußere Luft ein und der Obertheil treibt sie zur Form. Das Gebläse schickt also während beider Bewegungen dem Ofen Luft zu und das Gebläse ist ununterbrochen. Indessen wird es doch merklich geschwächt in den Augenblicken, wo der Kolben die Richtung seiner Bewegung wechselt, d. h. an den todten Punkten der abwechselnden Bewegung; und da es von höchster Wichtigkeit ist, daß das Gebläse möglichst regelmäßig ist, so bringt man zwischen dem Cylinder B und den Formen einen großen Luftbehälter, die Windkammer, an, wodurch man verhindert, daß diese Veränderungen in der Form bemerklich werden. Um den Kolben die abwechselnde Bewegung zu ertheilen, befestigt man die Kolbenstange vermittelst eines gegliederten Parallelogrammes an das zweite Ende des Balancier einer Dampfmaschine.

Der Gang des Gebläses übt einen sehr großen Einfluß auf den Gang des Hohofens; die Dampfmaschine muß einer größeren Kraftentwickelung fähig sein, als der gewöhnlichen bei dem regelmäßigen Gange des Ofens, damit man die Windmenge in der Form vermehren kann für solche Zeiten, wo der Ofen in Unordnung geräth. Am großen Luftbehälter, dem Windregulator, befindet sich ein Manometer, nach dessen Stande der Arbeiter

die Windmenge des Ofens beurtheilt. Wenn der Wind verstärkt werden soll, so beschleunigt er den Gang des Kolbens in der Dampfmaschine, durch etwas stärkeres Feuern unter dem Dampfkessel. In vielen Hütten wird die Treibkraft des Dampfes durch einen Wasserfall ersetzt, und man regulirt die Windmenge nur dadurch, daß man mehr oder weniger Wasser auf das Rad stürzen läßt.

Auf den großen Hütten sind oftmals mehrere Hohöfen neben einander, die von dem nämlichen Gebläse gespeist werden.

§ 812. Nach diesen Erläuterungen über den Bau des Hohofens wollen wir nun den Gang der Schmelzarbeit betrachten. Zuerst muß das ganze Mauerwerk des Ofens sehr langsam durch Abwärmen ausgetrocknet werden, denn bei raschem Trocknen würde die Mauer kleine Sprünge erhalten, die für die Dauer des Ofens nachtheilig sein würden. Der Eisenkasten bleibt an der Vorderseite offen, der Wallstein d wird noch nicht eingeschoben. Auf den ganzen Heerd und den gewölbten Vorheerd schichtet man Reisholz, was angezündet wird. Der Ofenschacht dient als Kamin; der Kernschacht trocknet zuerst, bald nachher erwärmt sich auch die Rauhmauer. Man feuert so mehrere Tage fort, bis das innere Gemäuer wohl getrocknet ist, und man kein Zerspringen bei stärkerem Erhitzen mehr zu fürchten braucht. Dann schiebt man den Wallstein in die Oeffnung und stürzt durch die Gicht Brennmaterial herab, bis es in die Rast hineinreicht. Wenn das Austrocknen dann noch weiter vollendet ist, so füllt man den Schacht völlig mit dem zur Schmelzung des Erzes bestimmten Brennstoff, nämlich mit Holzkohle oder mit Cokes, und giebt anfangs schwachen Wind; allmählig verstärkt man diesen und wenn der Brennstoff im Schachte gehörig niedergegangen ist, so breitet man die erste kleine Erzladung, Erzgicht, gleichförmig über die Kohlen aus. Nach einiger Zeit füllt man eine neue Kohlenladung, Kohlengicht, nach, darüber eine Erzgicht. Die anfangs schwachen Erzgichten werden allmählig verstärkt; jedoch erreichen sie erst nach mehreren Tagen ihr Normalgewicht, was sie dann während der ganzen Schmelzzeit, Campagne, behalten.

Die größten Betriebskosten beim Hohofen werden vom Brennmaterial verursacht; man muß also mit möglichst wenig Brennmaterial möglichst viel Eisen auszubringen suchen. Man steigert deshalb das Verhältniß des Erzes zu den Kohlen so hoch als möglich, so lange nämlich als der gehörige Gang des Ofens oder die gute Beschaffenheit des erblasenen Roheisens dadurch nicht gefährdet wird; sobald sich einer von diesen Nachtheilen zeigt, muß man natürlich den Erzzusatz gehörig beschränken.

§ 813. Selten läßt sich das Erz ohne alle fremde Zusätze, Zuschläge, verschmelzen. Am häufigsten bilden Quarz oder Thon die Hauptmasse der Gangart. Beim Hohofenbetriebe müssen aber Gangart und Metall in völligem Fluß gebracht werden, damit sie sich auf dem Heerde nach ihrer Dichtigkeit vollständig scheiden können. Das Eisen soll aber auch vollkommen ausgebracht werden und die Schlacken sollen so wenig als möglich Eisen aufnehmen. Wenn nun der Gang aus Quarz besteht, so wird dieser Körper, der für sich beim stärksten Ofenfeuer unschmelzbar ist, nicht in Fluß kommen, falls man ihm nicht Basen darbietet, mit denen er schmelzbare Silicate bilden kann. Setzt man nun keine fremde Basis zu, so verbindet sich der Quarz mit einem Theil vom Eisenoxyde des Erzes, welches dann der Reduction entzogen und mit der Schlacke fortgeführt wird. Falls Thon die Gangart bildet, so bietet sich ein ähnlicher Umstand dar. Die den Thon bildende kieselsaure Thonerde ist im Hohofen für sich unschmelzbar, erst durch Aufnahme von Eisenoxyd wird sie schmelzbar, indem sich ein Doppelsilicat von Thonerde und Eisenoxydul bildet. Versetzt man das Erz aber mit einer passenden Menge von kohlensaurem Kalk, so wird dieser im Schachte des Ofens zuerst zu Aetzkalk gebrannt, der sich nun mit der kieselsauren Thonerde zu einem schmelzbaren Doppelsilicat von Thonerde und Kalk verbindet, welches mit Basis so stark gesättigt ist, daß es keine wesentliche Menge von Eisenoxyd mehr aufnimmt. Wenn das Erz nur Quarz als Gang enthält, so versetzt man es mit Thon und kohlensaurem Kalk zugleich. Am häufigsten sind die Erze aber reich

an thonigen Substanzen; die quarzigen Erze werden deshalb mit thonigen gemengt oder gattirt, und man braucht als Zusatz oder Zuschlag nur Kalkstein (castine).

Auf einigen Hütten wird auch Erz verschmolzen, welches eine kalkreiche Gangart enthält. Um dann eine gehörige Schlacke zu erhalten, muß man kieselsaure Thonerde zusetzen. Meistens gattirt man aber auch kalkreiches Erz mit thonreichem Erze; oft mengt man sie aber auch mit Schmiedeschlacken, die aus kieselsaurem Eisenoxydul bestehen und sehr reich an Eisen sind.

Die Schmelzbarkeit der Doppelsilicate von Thonerde und Kalk wechselt nach dem Verhältnisse ihrer Bestandtheile. Man hat gefunden, daß das leichtflüssigste Doppelsilicat von Thonerde und Kalk dasjenige ist, worin der Sauerstoff der Kieselsäure das Doppelte vom vereinigten Sauerstoff der beiden Basen beträgt. Das Verhältniß zwischen beiden Basen ist aber auch nicht gleichgültig. Die leichtflüssigste Verbindung erhält man aus dem natürlichen Thon, der gewöhnlich von fast gleicher constanter Zusammensetzung ist, wenn man ihm 2/7 seines Gewichtes an kohlensaurem Kalk zusetzt.

§ 814. Als Brennmaterial wendet man in den Hohöfen entweder Holzkohle oder Cokes an. Die Holzkohle hinterläßt sehr wenig Asche, die aber leicht schmelzbar ist und keinen Stoff enthält, der auf die Beschaffenheit des Eisens einen nachtheiligen Einfluß üben könnte. Man sucht in den mit Kohlen geheizten Hohöfen möglichst leichtflüssige Schlacken zu erhalten, ohne daß diese eine merkliche Menge von Eisenoxyd aufnehmen; sie nähert sich in ihrer Zusammensetzung dem Doppelsilicate von Thonerde und Kalk, worin der Sauerstoff der Säure das Doppelte vom Sauerstoff der Basen beträgt. Die Cokes hinterlassen aber oft sehr bedeutende Mengen von Asche; auch ist manchmal ihr Gehalt an Schwiefelkies nicht unbeträchtlich. Dieser Schwefelkies verwandelt sich in Eisensulfuret, was sich in Roheisen auflöst und auf dessen Beschaffenheit sehr nachtheilig einwirkt. Suchte man auch hier jene leichtflüssige Schlacke zu erhalten, so würde das Roheisen noch viel mehr Schwefel aufnehmen und sehr schlecht ausfallen. Die Erfahrung hat ge-

lehrt, daß das günstigste Resultat erhalten wird, wenn der Kalkzuschlag beträchtlich vermehrt wird, so daß der Sauerstoff der Säure dem der Basen gleich ist. Der Kalk hält dann den größten Theil des Schwefels zurück, es bildet sich Schwefelcalcium, was in die Schlacken geht. Da die Schlacke in den Cokesöfen viel schwerflüssiger ist, als in den Kohlenöfen, so muß natürlich die Temperatur in den Cokesöfen viel höher gesteigert, werden, um die Schlacken ebenfalls hinreichend flüssig zu erhalten.

§ 815. Die Dimensionen der Hohöfen sind verschieden, je nachdem man mit Cokes oder mit Kohlen heizt. Die Kohlenöfen haben vom Heerdboden bis zur Gicht etwa 10 Meter Höhe. Sie haben meistens nur 2 Formen, die auf den Seitenwänden des Gestells angebracht sind. Die Cokesöfen haben eine Höhe von 15 bis 18 Meter; die Gesammtweite ihres Schachtes ist viel bedeutender als bei den Kohlenöfen. Sie werden durch drei Formen mit Wind versehen. Das Gebläse muß hier auch viel kräftiger sein, als bei den Kohlenöfen, und die eingeblasene Luft steht unter 3 bis 4 mal stärkerem Drucke. Die Höhen der Quecksilbersäulen, welche dem Drucke der Luft in den zur Form führenden Windröhren das Gleichgewicht halten, sind gewöhnlich folgende:

Bei Heizung mit	leichter Fichtenkohle	2 — 3 Centim.
„ „ „	guter Fichtenkohle	3 — 4 „
„ „ „	schwerer Holzkohle	4 — 6 „
„ „ „	leicht verbrennlichen Cokes . .	8 — 13 „
„ „ „	schweren u. dichten Cokes . .	13 — 19 „

Die Gesammtmenge der eingeblasenen Luft hängt von diesem Drucke und von der Weite des Auges in der Form ab. Die mit Holzkohlen gespeisten großen Hohöfen erhalten wenigstens 40 Cubikmeter Luft in der Minute, die Cokesöfen mindestens 60, oft 80 — 100 Cubikmeter.

§ 816. Wir wollen nun den regelmäßigen Gang im Hohofen (Fig. 467) betrachten, und die dabei vorkommenden chemischen und physikalischen Erscheinungen verfolgen. Wie oben

gesagt wurde, werden die einzelnen Gichten von Brennmaterial und Erz schichtenweise durch die Gichtöffnung G eingestürzt. Diese gehen nun ziemlich regelmäßig bis in die Schachtweitung, A, nieder. Im Obertheile des Schachtes steigt die Temperatur nicht sehr hoch; dagegen ist sie schon hoch in der Rast B, am höchsten ist sie aber im Gestell E dicht über den Formen. Die

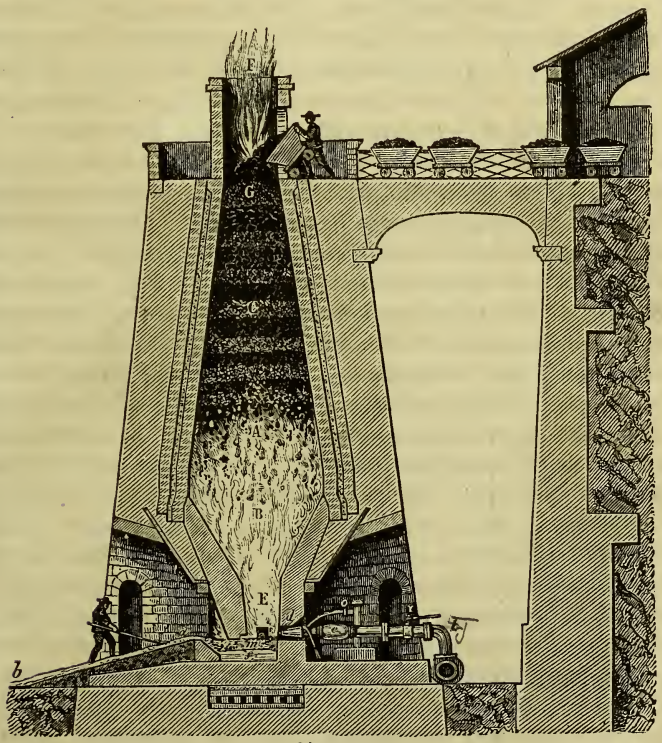


Fig. 467.

eingeblasene Luft trifft im Gestell das stark glühende Brennmaterial, welches in dem reichlich anwesenden Sauerstoffgase sehr lebhaft verbrennt. Da die Kohle hier zu Kohlensäure verbrennt, so entwickelt sie die volle Hitze, die sie auch beim Ver-

brennen in hinlänglichem Sauerstoffgase liefert. Oft erstreckt sich diese vollständige Verbrennung der Kohle noch bis in den unteren Theil der Rast, doch ist sie dort minder lebhaft, weil der größte Theil des Sauerstoffgases schon im Gestell zur Bildung von Kohlensäure verwandt wurde. Das Gas, was bis zur Mitte der Rast gelangt, besteht aus Stickgas und Kohlensäure; es ist sehr stark erhitzt, und theilt einen Theil seiner Wärme dem Erz und Brennmaterial des Schachtes mit. Wie wir früher (§ 256) gesehen haben, erhält man durch Glühen von Kohle in einer Atmosphäre von Kohlensäure, Kohlenoxydgas, indem die Kohlensäure noch eben so viel Kohlenstoff aufnimmt, als sie schon enthält, und 1 Volum Kohlensäure liefert dabei 2 Volum Kohlenoxydgas. Aber diese letzte Verbrennung der Kohle im Kohlensäuregas ist gewissermaßen das Umgekehrte von der ersten Verbrennung der Kohle zu Kohlensäure, indem bei der ersten die Kohle in die sauerstoffreiche Kohlensäure, bei der zweiten aber diese sauerstoffreiche Kohlensäure in das sauerstoffärmere Kohlenoxydgas verwandelt wird; gleichzeitig dehnt sich nun das Gas stark aus und anstatt daß diese Verbrennung Hitze erzeugt, absorbirt sie eine beträchtliche Wärmemenge. Die Temperatur sinkt also, anstatt zu steigen, hier im Untertheile des Schachtes, und zwar weit tiefer, als es nur in Folge der einfachen Berührung des stark erhitzten Gases mit den Materialien des Schachtes stattfinden würde. Während in der Rast noch Hellrothglühhitze herrscht, ist die Masse im untern Theile des Schachtes nur noch rothglühend. Schon im oberen Theile der Rast besteht das Gas aus Stickgas und Kohlenoxydgas. Mit diesem Gasgemenge kommt nun das dunkelrothglühende Erz im Schacht in Berührung. Da das Kohlenoxyd bei dieser Temperatur das Eisenoxyd leicht reducirt, so entsteht nun ein Gemenge aus Gangart und fein zertheiltem metallischen Eisen. Bei dieser Reduction wird wieder eine gewisse Menge von Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt; der kohlensaure Kalk, welcher als Zuschlag zugesetzt wurde, verliert auch seine Kohlensäure; so daß an der Gichtöffnung das entweichende Gas ein Gemenge von Stickgas, Kohlenoxyd und Kohlensäure ist. Mit diesen

Gasen entweicht noch etwas Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas, die von unvollständig verkohltem Brennmaterial herrühren; auch wird auf Kosten des mit der Luft eingeblasenen Wassergases eine gewisse Menge von Wasserstoffgas und Kohlenoxyd entwickelt, da sich dies Wassergas in der Rast in Berührung mit den glühenden Kohlen zersetzt. Das aus der Gicht strömende Gas ist beinahe kalt; in Folge seines bedeutenden Gehaltes an Kohlenoxyd ist es aber sehr leicht entzündlich. Einmal angezündet brennt es unbegränzt lange aus dem Gichtmantel F mit langer Flamme hervor.

§ 817. Betrachten wir also nur die in den Hohofen empor steigende Gassäule, so sehen wir, daß das Gas im Gestell sehr oxydirend wirkt, daß auch dort die Verbrennung am lebhaftesten vor sich geht und deßhalb die Temperatur am höchsten steigt. Selbst in dem unteren Theile der Rast wirkt das Gas oft noch oxydirend, doch stets viel weniger als im Gestell, weil der meiste Sauerstoff schon zur Bildung von Kohlensäure verwandt ist. In Folge der minder lebhaften Verbrennung ist hier auch die Wärmeentwickelung viel unbedeutender. Gegen die Mitte der Rast enthält das Gas keinen freien Sauerstoff mehr; die Kohlensäure verwandelt sich in Berührung mit der glühenden Kohle, in Kohlenoxyd, bei dessen Bildung Wärme gebunden wird, weshalb in dieser Gegend des Ofens die Temperatur plötzlich sinkt. Ueber der Rast wirkt das Gas reducirend, weil es nur aus Stickgas und Kohlenoxyd besteht, und bei der hier herrschenden Rothglühhitze, wirkt dies Kohlenoxyd im ganzen unteren Theile des Schachtes reducirend auf das Eisenoxyd des Erzes, welches nun zu Metall reducirt wird. Die Hitze ist hier aber nicht hinreichend, um die Scheidung von Gang und Metall schon hier statt finden zu lassen. In Folge der Reduction des Eisenoxydes und des Brennens des Kalksteins muß das Gichtgas eine merkliche Menge von Kohlensäure enthalten, dessen Temperatur übrigens sehr gesunken ist, indem das Gas durch die obersten frisch eingefüllten kalten Erz- und Kohlengichten emporsteigen mußte, wobei es nicht bloß durch Berührung mit diesen Wärme verlor, sondern auch dadurch, daß in Folge der Dampf-

bildung aus der dem Erze und dem Brennmaterial anhängenden Feuchtigkeit oder auch aus dem Hydratwasser des Eisenoxydes, Wärme latent wird.

§ 818. Wir wollen nun das niedergehende Erz und Brennmaterial verfolgen. In den oberen Schachttheilen werden beide nur getrocknet; erst wenn es einige Meter tief niedergegangen ist, wird die Temperatur so hoch, daß Eisenoxydhydrat sein Hydratwasser verlieren wird. Schon kurz darunter beginnt die Reduction des Eisenoxydes und die Austreibung der Kohlensäure aus dem Kalkzuschlage. Im unteren Theile des Schachtes so wie in der Rast wird dieser Proceß vollendet. Wenn die Gichte bis zur Rast niedergegangen sind, so verbindet sich bei der hohen Temperatur der Kalk mit der Gangart des Erzes und mit der Asche vom Brennmaterial und bildet Doppelsilicate, die noch weiter unten völlig schmelzen und die Schlacke bilden. Das metallische Eisen, was sich nun bei sehr hoher Temperatur in Berührung mit Kohle findet, in einer sehr wenig oxydirenden Atmosphäre, verbindet sich dann mit einer gewissen Menge Kohlenstoff und geht in Roheisen über. Auch etwas Kieselsäure wird in Berührung mit Kohle und Eisen reducirt, falls die Temperatur sehr hoch wird, wie in den Cokesöfen, wo dann das Silicium in das Roheisen übergeht. Die so vorbereiteten Massen gelangen nun mit dem noch übrigen Brennmaterial in das Gestell. Bei der lebhaften Verbrennung gerathen Roheisen und Schlacken in völligen Fluß und fallen tropfenweise auf den Heerd. Da aber die Luft im Gestelle sehr oxydirend wirkt, so müssen die Massen dort schnell niedergehn, weil sonst eine merkliche Menge Eisen sich oxydiren und in die Schlacke gehen würde. Das Gestell muß deshalb möglichst klein sein, damit es die Substanzen in kurzer Zeit durchlaufen. Roheisen und Schlacken gelangen nun gemischt auf den Heerd, und scheiden sich dort je nach ihrer Dichtigkeit; das Eisen sammelt sich im unteren Theile des Heerdes, im Eisenkasten f, die Schlacke sammelt sich darüber. Bald erreicht die Schlackenschicht den oberen Rand d des Wallsteins und fließt darüber ab. Man lenkt diesen Schlackenabfluß über die geneigte Ebene b d und

entfernt die Schlacken in dem Maße, wie sie auf der Hüttensohle erstarren. Das Volum der Schlacke ist mindestens 5—6mal so groß als das des Roheisens, und erst in 12—24 Stunden ist der Eisenkasten fast völlig mit Roheisen gefüllt. Man hat aber wohl darauf zu achten, daß das Metall stets mit einer Schlackendecke bedeckt bleibt, um es vor der oxydirenden Wirkung der Luft zu schützen.

Nun schreitet man zum Guß. Die Arbeiter haben auf der Hüttensohle eine Reihe kleiner Querkanäle in Sand geformt, die mit einem Längskanal in Verbindung stehen, der bis unter das im Wallstein befindliche Gußloch reicht. Dieses Gußloch befindet sich unten im Eisenkasten, nahe an einer Seitenkante des Wallsteins. Es wird während der Schmelzung mit einem Thonstöpsel verschlossen. Um nun das Roheisen auszugießen, zieht man mit einer Eisenstange den Thonstöpsel heraus, worauf das Roheisen in alle Kanäle hineinrinnt. Sobald die Erstarrung beginnt überschüttet man dasselbe mit etwas Sand, damit es langsamer erstarrt. Man stellt während des Gußes das Gebläse ab, bis der Eisenkasten leer und das Gußloch wieder geschlossen ist. Das aus dem Ofen abgelassene Roheisen wird so in kleine Halbcylindnr geformt, die man Gänze (gueuses) nennt.

§ 819. Häufig läßt man das Roheisen direkt aus dem Hohofen in die Form, um größere Gegenstände aus Gußeisen zu gießen z. B. Wasserleitungsröhren, Cylinder für Dampfmaschinen u. s. w. Man läßt das Gußeisen dann in die aus Sand geformten Formen laufen, die in Vertiefungen nicht weit vom Ofen angebracht sind. Kleinere Kanäle setzen die einzelnen Formen mit einander, so wie auch mit dem Hauptkanal, der das Eisen vom Ofen herleitet, in Verbindung. Man läßt dann allmählig alle Formen voll laufen und formt, wenn noch mehr Eisen da ist, den Rest in Gänze. Dies ist der Guß vom ersten Schmelzen.

Ganz ähnlich gießt man auch zahlreiche kleinere Gegenstände, wie Kessel, Platten, Gitter u. s. w. Man wartet dazu nicht bis sich der Eisenkasten ganz mit Metall gefüllt hat, sondern

man gießt ununterbrochen während der ganzen Schmelzung immer fort. Die Gießerei muß in diesem Falle sehr ausgedehnt sein, da die Formen viel Raum einnehmen. Das Gußloch im Eisenkasten ist mittelst eines hölzernen Zapfens verschlossen, der am Ende eines Eisenstabes festsitzt, so daß man das Loch leicht öffnen und schließen kann. Die Arbeiter holen sich zum Gießen das flüssige Gußeisen in einer Schöpfkelle aus Eisenblech (Fig. 468), die innen mit Thon ausgeschlagen ist, und von zwei Menschen getragen wird.

Fig. 468

§ 820. Das Roheisen der Kohlenöfen ist fast immer zum Guß geeignet, falls die Erze nicht gar zu unrein sind. In den Cokesöfen erhält man nur bei besonderer Leitung des Schmelzens und bei Anwendung von Cokes, die nicht zuviel Schwefelkies enthalten, ein Roheisen, was sich zum Gießen eignet. Wir haben oben (§ 800) gesehen, daß drei Arten von Roheisen zu unterscheiden sind: das graue, das halbirte und das weiße Gußeisen. Nur das graue und das halbirte Roheisen eignen sich zum Gießen. Das weiße Roheisen bleibt für die gewöhnlichen Gußwaaren zu spröde. Um graues Roheisen zu erhalten, muß man das Verhältniß der aufgegebenen Erzmenge zur Kohle nicht bis zur höchsten Grenze steigern, für welche die Kohlenmenge noch eben ausreichte, weil sonst leicht irgend ein Zufall den Gang des Ofens stören kann und dann weißes Roheisen erhalten würde.

Den Gang des Hohofens erkennt man an der Gichtflamme, an der Tümpelflamme, am Ansehn der Form, an dem des Roheisens, an der Regelmäßigkeit mit der die Gichten niedergehen, doch hauptsächlich an der Beschaffenheit der Schlacken. Je nach dem Gange des Ofens bleibt zu bestimmen übrig, ob die Menge des aufgegebenen Erzes vermehrt oder vermindert werden darf.

§ 821. Die relativen Größenverhältnisse, die man den verschiedenen Theilen des Hohofens giebt, sind von großem Einfluß

auf seinen Gang. Mehrere von diesen Theilen leiden mit der Zeit durch die zerstörende Wirkung der Schlacken und der hohen Temperatur, der sie ausgesetzt sind; vorzüglich gilt dies für das Gestell und die Rast. Der Gang des Ofens und des Gestells kann dadurch so üble Störungen erleiden, daß man dann oft genöthigt wird, die Menge des Brennmaterials zu vergrößern, oder selbst die Schmelzung einzustellen, weil sie nicht mehr vortheilhaft betrieben werden kann, und den Ofen ausblasen zu lassen. Im Beginn der Campagne ist das Gestell eng und die Gichten gehen langsam darin nieder. Wenn das Brennmaterial in hinreichender Menge mit dem Erze bis zum Gestell gelangt, so verweilen die Massen lange genug in der Gegend der höchsten Temperatur, so daß Roheisen und Schlacken gehörig in Fluß kommen und sich auf dem Heerde völlig scheiden können.

Wenn der Brennstoff aber leicht verbrennlich ist, wie leichte Holzkohlen, und dabei der Wind stark, so wird wenig Brennstoff bis zum Gestell gelangen, und die oxydirende Wirkung der Luft wird sich weit hinauf bis in die Rast erstrecken, das weiter oben reducirte Eisen bleibt aber nicht lange genug mit der Kohle in Berührung, um sich in leichtflüssiges Roheisen zu verwandeln; das Eisen wird theilweise von dem Luftstrome wieder oxydirt und in die Schlacken geführt. Man wird also auf dem Heerde ein halbgefrischtes Eisen erhalten, was nicht die gehörige Schmelzbarkeit besitzt, und der Ofen wird nur wenig ausgeben, weil eine merkliche Menge Eisen in den Schlacken verloren geht. Bisweilen backen sogar Massen von entkohltem Eisen an die Wand des Gestelles fest, unmittelbar über der Form, wo sie durch den kalten Luftstrom abgekühlt werden und endlich das Gestell mehr oder weniger vollständig verstopfen können.

Wenn dagegen das Gestell zu weit und nicht hoch genug ist, wenn zugleich der Brennstoff schwer verbrennlich und der Wind zu schwach ist, so wird zwar dicht über der Form die Verbrennung sehr lebhaft sein; aber in der Rast wird die Temperatur nicht mehr hoch genug steigen, um den Massen hier

die gehörige Vorbereitung zu geben; sie gelangen zu kalt ins Gestell, die Schlacken bleiben zähe und ein Ersticken des Ofens ist zu befürchten.

Ein ganz ähnlicher Uebelstand kann eintreten, wenn man dichtes Eisenerz verschmilzt, was von den Gasen nicht durchdrungen werden kann, oder auch Frischschlacken. Das Eisenerz wird dann in den oberen Theilen des Ofens vom Kohlenoxydgase nur sehr schwierig reducirt, weil es nur höchst unvollkommen mit dem Inneren der Erzstückchen in Berührung kommen kann. Die Reduction erfolgt dann größtentheils nur im Gestell, indem die geschmolzene Masse über den Brennstoff fließt, in Berührung mit der Kohle selbst; aber die Massen bleiben nicht lange genug bei der gehörigen Hitze mit der Kohle in Berührung um völlige Reduction des Eisens und völlige Scheidung der Schlacke zu gestatten. Man bezeichnet solche Erze wohl als schwer schmelzbare, doch sollte man sie eher schwer reducirbar nennen. Man beugt diesem Uebelstande dadurch wesentlich vor, daß man das dichte Erz vor dem Verschmelzen röstet, wodurch es locker und porös wird.

Meistens wird die Einstellung einer Hohofen-Campagne durch eine Erweiterung des Gestells in Folge der zerstörenden Wirkung der Schlacken veranlaßt. Um die Schmelzung dann noch fortzusetzen, müßte man die Kohlengichten gegen die Erzgichten noch bedeutend vermehren, wo es dann aber vortheilhafter ist den Ofen auszublasen und zu repariren. Wenn er gut gebaut ist, soll er mindestens zwei Jahre dauern. Bei Heizung mit Holzkohle dauert eine Campagne bisweilen 4, 5, ja 6 Jahr. Wenn der Ofen ausgeblasen ist, wird er völlig ausgeräumt und Gestell, Rast und Schachtsäule ganz abgerissen; nur die massive äußere Wand, die Rauhmauer, der Schachtmantel, bleibt stehen; nur selten ist er wesentlich beschädigt, so daß also gewöhnlich nach dem Neubau des Innern eine neue Campagne beginnen kann.

§ 822. Die eingeblasene kalte Luft absorbirt eine beträchtliche Menge Wärme im Gestelle, um die dort herrschende Temperatur anzunehmen. Unter fast ganz gleichen Umständen

würde diese Wärmeabsorption weniger bedeutend und die Temperatur im Gestell höher sein, wenn man statt der kalten Luft solche einströmen ließe, die vorher auf 200—300° erhitzt wäre. Substanzen, die bei einem Gebläse mit kalter Luft nur schwierig in gehörigen Fluß kämen, würden leicht bei einem Gebläse mit heißer Luft schmelzen; die schwer verbrennlichen Kohlen würden leicht verbrennen, weil die Brennbarkeit der Kohle mit der Temperatur zunimmt; so daß man mittelst des heißen Gebläses Erze verschmelzen kann, die sich sonst zu schwer schmelzbar zeigten und schweres dichtes Brennmaterial verwenden, was bei kaltem Gebläse zu schwer verbrannte.

Wenn man einen Ofen mit heißer Luft speist, worin ein Erz mit einem Brennstoff verschmolzen wird, die zusammen schon bei kaltem Gebläse ein gutes Resultat gaben, so zeigt sich, daß man die Menge des Brennmaterials beträchtlich verringern kann, ohne dem guten Gange des Ofens Eintrag zu thun. Es ist indessen nicht zu übersehn, daß bei Anwendung von heißer Luft statt der kalten, die im Ofen vorgehenden Processe sehr wesentliche Aenderungen erleiden. Die Kohle ist nicht nur in geringerem Verhältnisse zugegen, sondern sie verbrennt auch viel leichter. Da die eingeblasene Luftmenge der verbrannten Kohlenmenge proportional ist, so ist das Gewicht des Gases, welches bei heißem Gebläse durch den Schacht emporsteigt, im Verhältniß zum Gewichte des Erzes, geringer als bei kaltem Gebläse. Da wir die Temperatur im Gestell in beiden Fällen gleich setzen, so wird deshalb beim Gebläse mit heißer Luft der mittlere und obere Theil des Ofens kälter bleiben als beim Gebläse mit kalter Luft. Durch die erhöhte Verbrennlichkeit der Kohle wird sich der am höchsten erhitzte Raum in engere Grenzen zusammenziehen. Diese beiden Ursachen bedingen die Aenderungen der im Ofen statt findenden Vorgänge, ganz vorzüglich vor der Form, die auf die Beschaffenheit des erblasenen Roheisens von sehr wichtigem Einfluß sein können.

Natürlich erfordert die Erhitzung der kalten Luft, die erhitzt in den Ofen geblasen werden soll, einen gewissen Aufwand von Wärme. Wollte man die Luft mittelst eines besonderen

Feuers erhitzen, so würde dadurch die Ersparniß von Brennmaterial im Hohofen viel an Bedeutung verlieren. Man verwendet deshalb die Heizkraft der aus der Gicht entweichenden Gase, die sonst immer ganz unbenutzt verloren ging. Man baut hiezu entweder über der Gichtöffnung oder zur Seite derselben einen Ofen mit einem hohen Schornsteine, in diesem Ofen circulirt in Röhren aus Gußeisen die Gebläseluft. Die Gichtflamme breitet sich in diesem Ofen aus und erhitzt, bei guter Anordnung der Röhren im Ofen, die Gebläseluft auf 250—300°.

In den meisten Hütten, wo man das Gebläse mit heißer Luft eingeführt hat, hat man dadurch eine wesentliche Ersparniß an Brennstoff erlangt. Gleichzeitig ist man aber dabei auf unerwartete Schwierigkeiten gestoßen, so daß man endlich diese neue Einrichtung wieder aufgegeben hat. Der Gang des Ofens wurde dadurch zu unregelmäßig und die Beschaffenheit des Roheisens zu ungleich und ungewiß. Im Ganzen hat man aus diesen Gründen nur noch auf wenigen Hütten diese Einrichtung beibehalten.

§ 823. Die aus der Gicht entweichenden brennbaren Gase vermögen beim Verbrennen mehr Wärme zu entwickeln, als sich im Ofen selbst schon entwickelt hat, so daß also im Ofen selbst nur die Hälfte von der Wärme entwickelt wird, welche der Brennstoff im Ganzen liefern könnte.

Der Versuch hat nämlich ergeben, daß 1 Liter Kohlenstoffgas bei vollständiger Verbrennung 2 Liter Kohlensäuregas liefert und dabei 7858 Wärmeeinheiten entwickelt, d. h. es wird dabei die Temperatur des 7858fachen Gewichts von Wasser um 1 Grad erhöht. In 2 Litern Kohlenoxydgas haben wir 1 Liter Kohlenstoffgas anzunehmen, diese fordern 1 Liter Sauerstoffgas und bilden damit 2 Vol. Kohlensäuregas; bei dieser Verbindung von 2 Liter Kohlenoxydgas mit 1 Liter Sauerstoffgas werden 6260 Wärmeeinheiten entwickelt. Bei der Verwandlung von 1 Liter Kohlenstoffgas in 2 Liter Kohlenoxydgas werden also nur 1598 Wärmeeinheiten entwickelt oder nur 0,234 von der Totalmenge, die sich bei vollständiger Verbrennung der Kohle zu Kohlensäure entwickeln kann. Daraus läßt sich schließen, daß

die Kohlensäure bei ihrer Aufnahme von Kohle und der dadurch veranlaßten Bildung von Kohlenoxyd eine beträchtliche Menge von Wärme absorbiren muß, und man erklärt aus diesem Grunde die beträchtliche Abkühlung, welche im Ofen oberhalb des Gestelles statt hat. ½ Liter Kohlenstoffdampf giebt bei vollständiger Verbrennung 1 Liter Kohlensäure und entwickelt dabei 3929 Wärmeeinheiten; 1 Liter Kohlensäure verbindet sich mit ½ Liter Kohlenstoffdampf und giebt 2 Liter Kohlenoxydgas; welche bei ihrer vollständigen Verbrennung und Umwandlung in 2 Liter Kohlensäuregas 6260 Wärmeeinheiten entwickeln. Bei diesen Verbrennungen hat 1 Liter Kohlenstoffdampf nacheinander geliefert eine totale Wärmemenge von: 3929+6260= 10189 Wärmeeinheiten. Wenn man den Liter Kohlendampf aber direkt vollständig verbrannt und in Kohlensäure verwandelt hätte, so würden nur 7858 W. E. entwickelt sein. Bei der Umwandlung von 1 Liter Kohlensäure in 2 Liter Kohlenoxdgas muß also eine Absorption von 10189—7858=2331 W. E. statt finden, die sich wieder entwickeln, wenn das Kohlenoxydgas zu Kohlensäure verbrennt.

Die von ½ Liter Kohlenstoffdampf bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure im Gestell entwickelte Wärme entspricht also 3929 Einheiten. In der Rast verbindet sich der gebildete Liter Kohlensäure mit ½ Liter Kohlenstoffdampf, wodurch 2331 W. E. latent werden. Wenn wir die sehr schwachen Wärmeeffecte vernachlässigen, die während der Reduction des Erzes durch die brennbaren Gase eintreten, so giebt es im Hohofen keine andere Wärmequelle. Die von den brennbaren Gasen bei ihrer Verbrennung an der Gichtöffnung entwickelten 6260 W. E., also fast doppelt so viel als im Hohofen wirklich benutzt wurde, gehen rein verloren.

Man hat in der neuesten Zeit diesen ungeheuren Wärmeverlust zu benutzen versucht. So benutzte man diese Wärme, um die Gebläseluft zu erhitzen; auch zum vorläufigen Rösten der Erze ist sie angewandt. Jetzt verwendet man sie zur Heizung der Dampfkessel für die Maschine des Gebläses; die Gichtgase liefern völlig hinreichende Wärme, um der Maschine die noth-

wendige Treibkraft zu ertheilen. In einigen Hütten ist man noch weiter gegangen: man hat die Gase einige Meter unterhalb der Gicht aufgefangen und sie durch eine Röhrenleitung in Reverberiröfen geleitet, wo man sie in einer passenden Menge von Luft verbrennt. Man erhielt dadurch einen Hitzgrad, der für viele Arbeiten völlig hinreicht, vorzüglich für die Verwandlung des Roheisens in Stabeisen.

§ 824. Wenn das Roheisen direkt aus dem Hohofen zum Gießen verwendet werden soll, so muß es graues feinkörniges Roheisen sein, das nur wenig Graphitblättchen enthält, weil es sonst porös werden würde. Manche Gußwaaren, wie z. B. die zum Blechwalzen dienenden Cylinder müssen an ihrer Oberfläche sehr hart sein. Für solche Sachen wählt man den Guß in Schaalen (moulage en coquille). Dazu dient eine Form aus dickem Gußeisen, in welche man das flüssige Metall gewöhnlich an der Unterseite gelangen läßt. Das Metall wird auf diese Weise plötzlich abgekühlt durch die dicke Form aus einem guten Wärmeleiter; es geht in der Nähe der Formwand in weißes Roheisen über, wodurch es eine sehr harte Oberfläche erhält. Im Innern bleibt das Eisen aber graues Roheisen und behält die nöthige Geschmeidigkeit, um den Cylinder nicht spröde werden zu lassen.

§ 825. Ein großer Theil des Gußeisens wird zum Guß an besondere Gießereien abgegeben, die in der Nähe großer Städte angelegt sind, um rasch bestellte Gußwaaren liefern zu können. Bisweilen bedarf man zum Guße sehr großer Stücke mehr Eisen auf einmal, als man auf einmal im Eisenkasten des Hohofens sammeln kann. In allen diesen Fällen ist man zum Gusse aus der zweiten Schmelzung genöthigt. Zu sehr kleinen Gußwaaren, wie z. B. für die kleinen berliner Luxusgegenstände, begnügt man sich mit der Tiegelgießerei, d. h. man schmilzt das zum Guß bestimmte Roheisen nur in großen Thontiegeln, die in einem Schmiedefeuer oder in einem Windofen erhitzt werden. Für größere Gegenstände bedient man sich entweder einer Art von Schachtöfen, der sogenannten Cupolöfen oder der Flammöfen.

Der Cupolofen besteht aus dem Schacht A (Fig. 469), der aus feuerfesten Backsteinen gebaut wird, von 3—4 Meter Höhe, der von außen durch gußeiserne Platten zusammengehalten wird. Zwischen der Mauerung und dem eisernen Mantel befindet sich eine Lage von Sand oder von zerstoßenen Schmiedeschlacken, abcd. Auf der Grundmauerung des Ofens ruht eine gußeiserne Platte ef, worauf sich erst der Ofenschacht mit seinem Mantel erhebt. Auch die obere Fläche des Ofens wird von einer Platte CD aus Gußeisen bedeckt; in dieser befindet sich ein der Gichtöffnung entsprechendes Loch. Auf der unteren Platte ef liegen 2 oder 3 Lagen von feuerfesten Backsteinen, die mit sandigem Thon so belegt werden, daß dadurch eine gegen die Abflußrinne

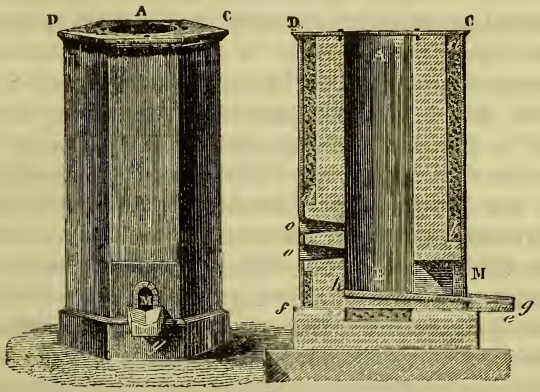


Fig. 469.

oder den sogenannten Abstich g schwach geneigte Ebene hg, die Heerdsohle, gebildet wird.

Der Cupolofen (cubilot) wird durch zwei Formen mittelst eines Gebläses mit Luft gespeist. Diese Formen liegen bisweilen über einander, wie es die Figur in o, o zeigt; manchmal liegen sie aber auch in einer Horizontalebene fast einander gegenüber.

Zuerst schüttet man glühende Holzkohlen in den Ofen, füllt ihn dann mit Cokes und giebt den nöthigen Wind. Wenn dann

die Verbrennung sehr lebhaft im Gange ist, so giebt man Roheisen und Kohlen in abwechselnden Gichten auf. Das geschmolzene Metall sammelt sich am Boden des Schachtes. Die Schmelzung muß möglichst rasch vor sich gehn, damit sich das Gußeisen nicht verändern kann, indem es vor der Form vorübergeht. Sobald der Cupolofen die gehörige Menge von flüssigem Metall enthält, schreitet man zum Gusse. Für sehr große Gegenstände werden die Formen in Vertiefungen nahe beim Ofen angebracht und ein Masselgraben leitet das Gußeisen vom Abstich nach der Form. Bisweilen muß man sich sogar mehrerer Cupolöfen neben einander bedienen, um die zum Gusse sehr großer Stücke nöthige Menge von Metall zu haben. Sind nur kleine Gegenstände zu gießen, so fängt man das aus dem Ofen fließende Metall in Gießkellen (Fig. 468) auf und gießt damit in die vorbereiteten Formen.

In den Flammöfen läßt sich eine größere Menge von Gußeisen auf einmal schmelzen, als in den Cupolöfen; dabei erfordern sie weniger Brennstoff; weshalb sie häufig da vorgezogen werden, wo sehr große Stücke gegossen werden. Indessen erleidet das Gußeisen beim Schmelzen in Flammöfen viel bedeutendere Umwandlungen als in den Cupolöfen, weil es in ersteren mit einer viel mehr oxydirenden Luft in Berührung ist, als in letzteren, dadurch verliert es in den Flammöfen mehr von seinem Kohlenstoff. Man hat deshalb in den Flammöfen jeden anderen Luftzutritt, außer dem durch den Rost, welcher zur Verbrennung nothwendig ist, wohl abzuhalten. Die Schmelzung muß auch hier möglichst rasch von Statten gehn und das Gußeisen wird erst dann auf die Heerdsohle gebracht, wenn der Ofen in vollem Glühen ist.

Nicht alles Roheisen eignet sich zum Guß aus zweiter Schmelzung. Es muß dazu sehr kohlenreich sein; damit es noch etwas von seinem Kohlengehalte verlieren kann, ohne doch zu strengflüssig zu werden.

Die Verwandlung des Roheisens in Stabeisen. Das Frischen.

§ 826. Um das Roheisen in Stabeisen zu verwandeln, muß man es von seinem Gehalte an Kohlenstoff und Kiesel befreien. Man unterwirft es zu diesem Zwecke einem Oxydationsprocesse, wodurch die Kohle als Kohlensäure und der Kiesel als Kieselsäure abgeschieden werden. Diese letztere bildet dann mit den anwesenden Basen, vorzüglich mit dem Eisenoxyde, schmelzbare Silicate, die sich als Schlacken abscheiden. Das Roheisen enthält auch Schwefel und Phosphor in geringer Menge, die bei dieser Umwandlung abgeschieden werden müssen, weil sie auf die Beschaffenheit des Stabeisens einen sehr nachtheiligen Einfluß ausüben würden, ja es selbst ganz unbrauchbar machen könnten. Die Abscheidung dieser beiden Metalloïde verursacht sehr große Schwierigkeiten und beträchtlichen Verlust, weshalb man sie schon aus dem Roheisen möglichst fern hält. Aus den Erzen kann man den Schwefel durch Rösten fast vollständig entfernen. Stammt er aber von Brennstoff her, wie z. B. wenn man mit Cokes heizt, die aus schwefelkieshaltigen Steinkohlen gewonnen sind, so muß man bei der Beschickung des Erzes einen starken Zuschlag von Kalkstein geben, damit die stark basischen Schlacken den Schwefel als Schwefelcalcium zurückhalten können. Roheisen, was Schwefel oder Phosphor in irgend beträchtlicher Menge enthält, wird stets nur schlechtes Stabeisen liefern.

Diese Operation der Darstellung von Stabeisen aus Roheisen heißt die Frischarbeit (das Frischen oder Verfrischen, affinage).

Wenn das Roheisen eines Hohofens nur zum Frischen bestimmt ist, so leitet man die Schmelzung gewöhnlich so, daß man weißes Roheisen erhält, welches arm ist an Kohle. Man steigert zu diesem Zwecke die Erzgichten, und läßt das Gebläse unter verstärktem Drucke gehn, damit die Gichten rasch niedergehn. Freilich geht dies nur, wenn Erz und Brennstoff sehr

rein sind, denn ohne dieses würde man unreines Roheisen und aus diesem schlechtes Stabeisen gewinnen.

Wenn man Roheisen an der Luft stark erhitzt, so überzieht es sich an der Oberfläche mit Eisenoxyd, welches dann auf die inneren Schichten des Roheisens wirkt; nämlich der Kohlenstoff im Roheisen reducirt Eisenoxyd und entweicht als Kohlenoxydgas; ähnlich reducirend wirkt der Kiesel, der sich in Kieselsäure verwandelt, welche sich nun mit einem Theile des noch vorhandenen Eisenoxydes zu einem schmelzbaren Silicate verbindet und als Schlacke beseitigt wird. Die Zusammensetzung der Frischschlacke ist je nach der Menge des gebildeten Eisenoxydes wechselnd. Gewöhnlich nähert sie sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $3FeO+SiO^3$. Wenn man ein basisches Silicat wie z. B. $6FeO+SiO^3$ in Berührung mit Roheisen erhitzt, so reducirt sich durch den Kohlenstoff des Roheisens eine Portion des Eisenoxydes und das Silicat nähert sich mehr und mehr der Formel $3FeO+SiO^3$. Das Roheisen wirkt selbst auf dies letzte Silicat, aber schwieriger und erst in höherer Temperatur, auch weichen die dann gebildeten Silicate nicht wesentlich von der Formel: $3FeO+SiO^3$ ab. Grade auf dieser Wechselwirkung beruht das Frischverfahren. Die Kieselsäure der Schlacken wird aber nicht bloß vom Kiesel des Roheisens geliefert, oder von den der Oberfläche anhängenden Sandkörnern, die von der Gießform herrühren, sondern die Asche des Brennstoffs liefert sie großentheils, indem sich das Eisen während des Frischens stets damit in Berührung findet.

Es giebt zwei sehr verschiedene Frischmethoden:

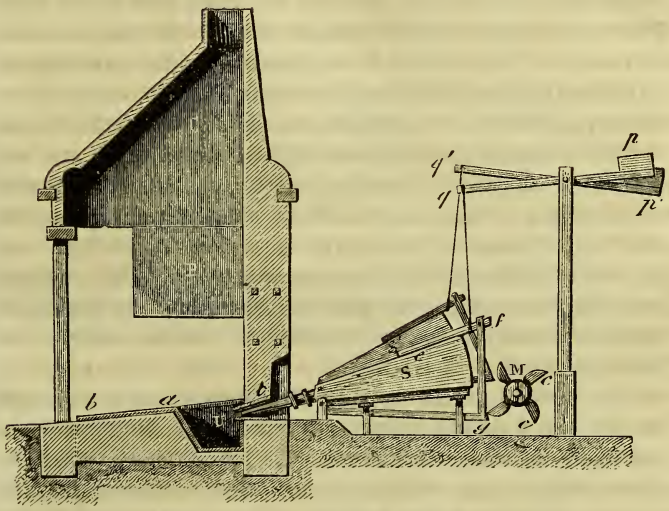
1) das Frischen mit Holzkohle; im Frischfeuer oder Frischheerd;

2) das Frischen mit Steinkohle; im Puddelofen.

Das Frischen des Roheisens im Frischfeuer.

§ 827. Dieses Frischen findet auf einem kleinen viereckigen Heerde U (Fig. 470 und 471) statt, der aus Eisenplatten besteht, die mit Thon belegt sind. Die Tiefe dieses Heerdes be-

trägt 0,25 Meter; seine Breite 0,60—0,70m. Der Wind strömt durch eine Form t zu, die etwa 1 Decimeter tief in den Heerd eindringt und so geneigt ist, daß ihre Achse die gegenüberliegende



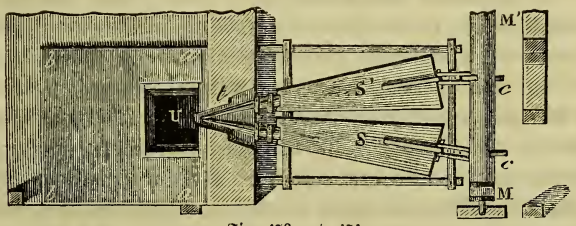


Fig. 470 und 471.

Heerdwand auf ihrer unteren Kante schneidet. Die kupferne oder irdene Form ist in Fig. 472 dargestellt. Gewöhnlich nimmt sie den Wind von zwei hölzernen Blasebälgen SS' (Fig. 470 und 471) auf, die von einem Wasserrade in Bewegung gesetzt werden. Diese Bälge werden so angeordnet, daß sie einen ununterbrochenen Luftstrom geben: während der bewegliche

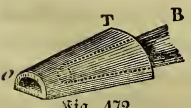


Fig. 472.

Kasten des einen niedergeht und seine Luft in den Heerd bläst, hebt sich der Kasten des anderen und saugt von außen Luft ein. Die Windmenge dieses Gebläses wird durch die Menge des Wassers regulirt, die man auf das Wasserrad fließen läßt. Dies in den obigen Figuren dargestellte Gebläse ist aber so unvollkommen, daß man bei neugebauten Frischfeuern doppelt wirkenden Cylindergebläse, ähnlich wie in Fig. 466 anlegt, deren Windmenge durch einen Schieber am Windrohr regulirt wird.

Vorn auf dem Heerde liegt eine Platte von Gußeisen aba'b', in der Höhe der oberen Oeffnung des Heerdes und schwach nach bb' zu geneigt. Am unteren Theile des Heerdes befindet sich eine Abflußöffnung für die Schlacken. Der Heerd wird von einem eisernen Rauchfange C bedeckt, der in ein Kamin mündet. Durch Eisenblechplatten P, die am Rauchfaage befestigt sind, werden die Arbeiter vor der strahlenden Wärme während der Arbeit geschützt.

Der Heerd enthält die glühenden Kohlen von der vorigen Arbeit; man füllt ihn mit neuen Kohlen und giebt Wind. Das zum Frischen bestimmte Roheisen wird bald in starken Gänzen, mehrere Meter lang, bald in kleinen Gänzen oder gegossenen Platten aufgegeben. Im ersten Falle wird die Ganz auf Rollen gelegt und deren Ende bis einige Decimeter über den Heerd mitten in das Brennmaterial vorgeschoben. Im zweiten Falle bringt man unmittelbar über die Kohlen, die Menge Roheisen, welche in einer Arbeit gefrischt werden soll, 100 bis 150 Kilogr.; das Gußeisen schmilzt, fällt auf die Heerdsohle in kleinen Tröpfchen durch den Wind hindurch, der auf der Form bläst. Diese Schmeizzeit dauert 3—3½ Stunde. Die Arbeiter benutzen die Hitze, welche die auf das Roheisen geschütteten Kohlen entwickeln, um das von der vorigen Arbeit stammende Stabeisen in Stäbe auszuschmieden. Die herabfallenden Tropfen von Roheisen oxydiren sich an ihrer Oberfläche, indem sie durch die eingeblasene Luft hindurchfallen; es bildet sich ein sehr stark basisches Silicat von Eisenoxyd, welches nun auf die Kohle des Roheisens wirkt. Wenn dieses sich auf der Heerdsohle gesammelt hat, so ist es schon von einer großen Menge Kohle

befreit, und dadurch viel schwerflüssiger geworden. Von Zeit zu Zeit läßt man die Schlacken durch das Ausflußloch abfließen; jedoch muß man stets so viel übrig lassen, daß der Entkohlungsproceß des Eisens durch sie fortgesetzt wird. Manchmal leitet der Arbeiter den Wind direkt auf das Roheisen, um die Oxydation zu befördern.

Wenn die theils gefrischte Eisenmasse dann zähe wird, so hebt der Arbeiter mit der Brechstange die Eisenmasse empor über den Brennstoff, der auf dem Boden des Heerdes aufgeschichtet wird. Der Wind bläst nun von unten gegen die Masse, die dadurch einer kräftigen Oxydation ausgesetzt ist. Man nennt dies das Gaaraufbrechen (avaler la coupe). Es werden jetzt frische Kohlen aufgegeben, das Gebläse verstärkt, und so das Metall noch einmal niedergeschmolzen. Wenn dies geschehen ist, so bildet das schon stark entkohlte Eisen auf dem Heerdboden eine schwammige Masse. Der Arbeiter sucht nun die einzelnen Stücke zu einer einzigen Masse zu vereinigen; Stücke, die ihm noch unvollkommen gefrischt scheinen, nähert er der Form. Wenn das Frischen endlich vollendet ist, so läßt man die Schlacken völlig abfließen; die Eisenmasse, die Luppe oder der Deul, wird dann herausgezogen und kommt unter den Hammer.

Der Heerd wird gereinigt. Ein Theil der letzten Schlacken, Gaarschlacken, bleibt auf dem Heerde; die übrigen läßt man zwar abfließen, aber man bewahrt sie auf zur nächsten Arbeit während das Roheisen schmilzt. Auch der Hammerschlag, der sich beim Schmieden der Luppe bildet, wird zugesetzt. Sollte die eiserne Heerdplatte noch zu heiß sein, so wird sie mit etwas kaltem Wasser gekühlt, was man mittelst eines kleinen Canals, der sich nach außen öffnet, zufließen läßt. Der Heerd wird dann für eine neue Arbeit vorgerichtet.

§ 828. Die nächste Verarbeitung erfährt die Luppe auf dem Ambos unter einem schweren Hammer (Fig. 473), wo sie bald in dieser, bald in jener Richtung gehämmert wird. Der Ambos E besteht fast immer aus Gußeisen, der Hammer ist aber oft von Schmiedeeisen und hat dann eine Bahn von Stahl. Der Kopf P des Hammers wiegt 300—600 Kilogr.; er ist auf

einem Stiel oa befestigt, der durch eiserne Reife verstärkt wird. Der Hammerstiel wird in einem Ringe von Gußeisen mittelst der zwei Zapfen o festgehalten, die dessen Umdrehungsachse

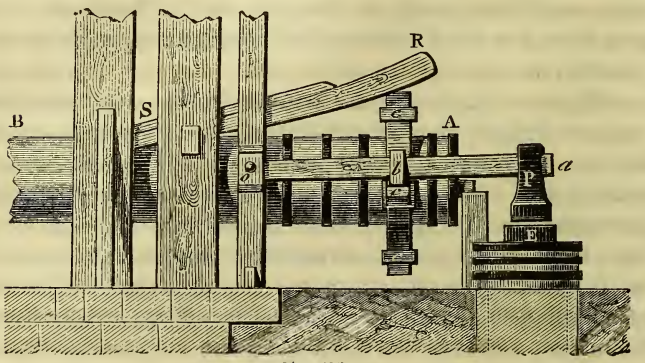


Fig. 473

bilden, und in starken Lagern von Gußeisen ruhen, die dann in senkrechten Säulen befestigt sind. Um dem Ambos eine recht feste Stellung zu geben, stellt man ihn auf einen großen Eichenklotz, der auf einem im Boden der Hütte festgerammten Grundpfahle ruht. Auf den Klotz legt man ein Stück Gußeisen, worin der Ambos mittelst eiserner Keile befestigt wird. Der Hammer wird von der Seite durch die Daumen oder Frösche cc der Wasserradswelle AB gehoben. Die Daumen heben den Hammer am Ansatzstücke b, dem Hammerhelm, der etwa $\frac{1}{3}$ der ganzen Länge des Hammerstiels von dem Kopfe entfernt ist. Der vom Welldaumen gehobene Hammer schlägt gegen ein Prellholz SR, den Reitel. Dieser beschleunigt den Fall des Hammers so sehr, daß er auf den Ambos schlägt, bevor der nächste Welldaum sich so weit gedreht hat, daß er den Hammerhelm berührt. Der Hub des Hammers oder sein größter Abstand vom Ambos beträgt 0,60—070^{m}. Ein Hammer dieser Art heißt ein Aufwerfhammer (marteau à soulèvement).

§ 829. Die glühende Luppe wird auf den Ambos gebracht, während der Hammer auf einen Keil gestützt ist; dann wird dieser fortgenommen und das Wasserrad so in Bewegung ge-

setzt, daß der Hammer anfangs langsamer und erst allmählig mit beschleunigter Kraft wirkt. Die im schwammigen Metalle enthaltene sehr dünnflüssige Schlacke wird durch den Druck ausgepreßt und fließt ab, während die Metalltheilchen an einander geschweißt werden. Die Luppe wird dabei fortwährend gedreht, um nach allen Richtungen gehämmert zu werden. Sie wird so zu einem verlängerten vierseitigen Prisma geformt, was dann in 4—5 Stücken, Schirbel oder Kolben (lopins), zerschnitten wird; man setzt die Schneide einer Art Messers von Eisen auf die Luppe, während der Hammer auf den Rücken des Messers schlägt. Die Schirbel werden wieder auf den Heerd gebracht, wenn dieser für eine neue Arbeit hergerichtet ist. Man bedeckt sie mit Kohlen und wenn sie gehörig erhitzt sind, so schmiedet man sie nach einander zu Stäben aus.

§ 830. Hiezu dient manchmal ein Aufwerfhammer, meistens aber eine Art Schwanzhammer (marteau à bascule, martinet) (Fig. 474), der bei geringerem Hub viel schneller schlägt, als der Aufwerfhammer. Er wird am Schwanze C durch die

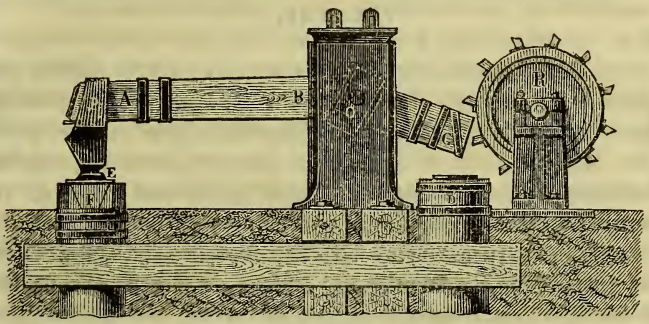


Fig. 474.

Daumen der Wasserradwelle R in Bewegung gesetzt. Seine Drehungsachse O liegt ⅓ der ganzen Stiellänge vom Schwanzende C entfernt. Die Daumen greifen von oben auf den oberen Rand des Schwanzes und bewirken durch dessen Niederdrücken die Hebung des Hammers. Zur Beschleunigung des Falles vom Hammer schlägt der Schwanz des Hammers gegen ein Stück

Eisen, welches auf einem Stück Holz D ruht, von dem jener heftig zurückgestoßen wird, so daß der Hammer noch grade vorher niederfällt, ehe der nächste Welldaumen bis auf das Schwanzende niedergeht. Unter diesem Hammer werden dann die Schirbel für den Handel geformt.

Bei diesem Frischverfahren erhält man aus 100 Th. Roheisen 72—76 Th. Stabeisen. Das Eisen fällt immer sehr gut aus, wenn das Roheisen nicht sehr unrein ist, weil das Metall nach allen Richtungen geschmiedet und geschweißt ist. Selbst Roheisen von sehr mittelmäßiger Qualität liefert auf diese Weise gutes Stabeisen, nur ist dabei dann der Abfall bedeutender.

§ 831. Man hat sich auch wohl der heißen Luft beim Frischfeuer bedient. Die Luft durchlief dann, bevor sie zur Form gelangte, eine Reihe von Röhren, die sich schlangenförmig gewunden über dem Heerde und in dem darin befindlichen Rauchfange ausbreiteten.

Das Frischen mit Steinkohle nach der englischen Methode.

§ 832. Ueberall wo das Holz theuer, die Steinkohle dagegen billig zu stehen kommt, wählt man ein Frischverfahren, was sehr verschieden ist von dem eben beschriebenen; man nennt dies, weil es zuerst in England angewandt wurde, die englische Frischmethode. Es besteht aus zwei getrennten Arbeiten, die nach einander auf verschiedenen Heerden ausgeführt werden.

In der ersten Arbeit wird das Roheisen in einem Ofen, der dem Frischfeuer ähnlich ist, geschmolzen, in Berührung mit Kohle und vor dem Winde des Gebläses; das geschmolzene Metall läßt man in eine weite Rinne fließen, wo es Plattenform annimt. Dabei verliert das Roheisen seinen Kohlenstoff zum Theil, sein Silicium aber fast vollständig; so erhält man das Feinmetall, ein sehr sprödes mehr oder weniger blasiges, weißes Roheisen (fine-metal). Der hiezu dienende Heerd heißt ein Feineisenfeuer (feu de finerie).

Das Feinmetall kommt nun in einen Flammofen, wo es

bei sehr hoher Temperatur einem oxydirenden Luftstrome ausgesetzt wird. Der Kohlenstoff des Roheisens verbrennt zu Kohlensäure, gleichzeitig oxydirt sich das Eisen an seiner Oberfläche und es bildet sich magnetisches Oxyd-Oxydul. Dies Oxyd verbindet sich mit der vom Silicium des Feinmetalls gebildeten Kieselsäure; wodurch eine Art Schlacke entsteht; diese überzieht die Bruchstücke des Metalls, worein das Feinmetall durch Einwirkung der Hitze zerfällt. Das Eisenoxyd der Schlacke wirkt nun auf den noch gebundenen Kohlenstoff des Metalls. Kohlenoxydgas entwickelt sich und verbrennt in kleinen blauen Flämmchen; man beschleunigt diese Verbrennung auch wohl durch Zusatz eisenreicher Schlacken. Wenn sich das Eisen vollständig gefrischt zeigt, so vereinigt der Arbeiter die auf der Sohle des Flammofens zerstreuten Eisenstücke zu Kugeln, die nacheinander unter einen schweren Hammer zum Zängen (cinglage) kommen, um zu Stäben ausgeschmiedet zu werden. Diese Arbeit im Flammofen ist das Puddeln (puddlage), und das so gefrischte Eisen heißt davon Puddeleisen.

Durch das Feinmachen des Roheisens im Feineisenfeuer nach der englischen Methode wird ziemlich dasselbe bewirkt, was sich in dem Frischfeuer durch das Gebläse während dem ersten Schmelzen des Roheisens bildet; das Feinmetall und das im Frischfeuer einmal niedergeschmolzene Metall haben nahe zu dieselbe Zusammensetzung.

§ 833. Das Feineisenfeuer besteht aus einem rechteckigen Heerde A (Fig. 475 und 476), dessen 4 Seitenwände von gußeisernen Kasten U gebildet werden, worin man beständig kaltes Wasser circuliren läßt, damit sie nicht schmelzen. Der Heerdboden besteht aus Sand. Der Wind strömt aus sechs Formen t, t, ein, die auf zwei Seiten münden. Die Formen sind von Gußeisen, sie haben doppelte Wände und werden ähnlich wie die Formen (Fig. 465) beim Hohofen eingerichtet. Um sie bei der hohen Hitze des Heerdes vor dem Schmelzen zu schützen, läßt man sie auch beständig von kaltem Wasser durchströmen. Dies Wasser liefern die oberen Kasten v, welche durch den Hahn r Zufluß erhalten. Ein Cylindergebläse, von einer Dampfmaschine

getrieben, versieht alle Formen mit Wind. Indessen wird die Luft aus dem Cylinder zuerst in eine Windkammer, Regulator, geleitet, der hier ein cylindrischer Behälter T ist. Von da führen

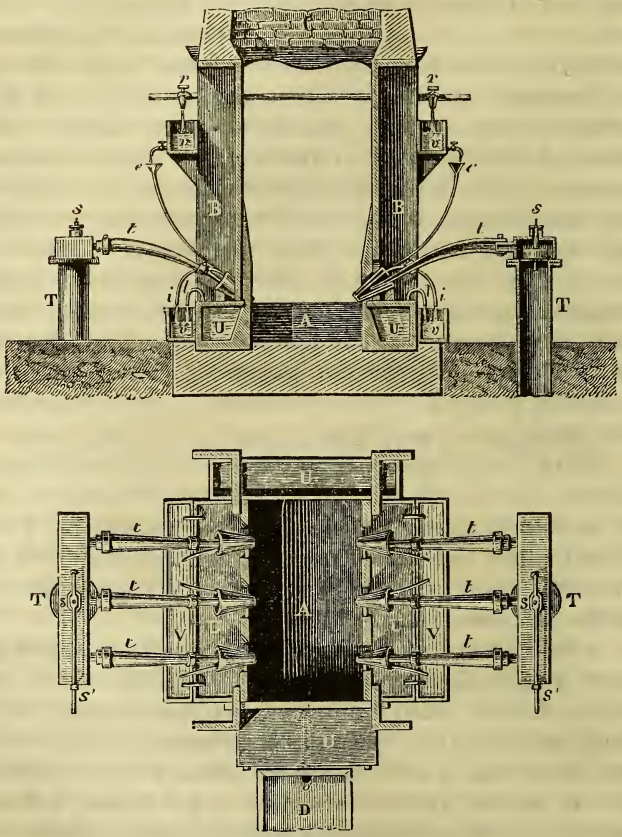


Fig. 475 und 476.

die mit Düsen verbundenen Windröhren t die Luft zu den Formen. Im Luftbehälter T befindet sich ein Schieber s, vermittelst dessen die Windmenge für das Feuer regulirt wird. Die Formen stechen so (d. h. sind so geneigt), daß ihre Achse die gegen-

überstehende Vertikalwand des Feuers ein wenig oberhalb ihrer unteren Kante trifft. Ueber dem Heerde ist ein Rauchfang C, der auf dem gußeisernen Gerüste B ruht, in dem sich mehrere Arbeitslöcher befinden. An der Vorderseite befindet sich in der Höhe der Sohle die Ausflußöffnung, der Abstich, o o', um das geschmolzene Feinmetall in eine lange gußeiserne Rinne D abzulassen, wo es zu Platten geformt wird.

§ 834. Im Feineisenfeuer geht die Arbeit ununterbrochen fort. Sobald das Feinmetall von der vorigen Arbeit abgelassen ist, wird der Heerd gereinigt, die Schlacken völlig von den Wänden entfernt, worauf die noch glühenden Kohlen wieder eingeschüttet werden, die man mit der gehörigen Menge von Cokes bedeckt. Ueber diesem Brennstoff werden nun die Gänze von Roheisen von etwa 1 Meter Länge und 45—55 Kilogr. schwer aufgeschichtet. Man vertheilt dieselben gleichförmig über die Heerdfläche, gewöhnlich 1000—1200 Kilogr. Der Wind anfangs schwach, wird allmählig verstärkt. Bisweilen giebt man das Roheisen nicht auf einmal, sondern allmählig auf. Das geschmolzene Roheisen tröpfelt nun durch den Wind auf die Heerdsohle. Ein Theil des Eisens oxydirt sich; es bildet mit der Kohlenasche und der Kieselsäure, die durch Oxydation des im Roheisen enthaltenen Kiesels entstanden ist, eine Schlacke. Diese eisenreiche Schlacke wirkt entkohlend auf das von ihr eingehüllte Roheisen. Wenn das Gußeisen völlig im Feuer niedergegangen ist, so läßt man den Wind noch einige Zeit auf das flüssige Metall spielen. Das Aussehn und die Consistenz des Metalls geben zu erkennen, ob die Raffinirung hinlänglich vorgerückt ist. Metall und Schlacke werden dann mit einander auf den Abstich o o' in die breite Rinne D abgelassen, wo sich dann das Metall unter der Schlacke ausbreitet. Sobald alles Metall abgelassen ist, überschüttet man die Masse in D mit kaltem Wasser, um das Feinmetall rasch abzukühlen, was dadurch sehr spröde wird. Die Schlacken werden abgelöst und zuletzt das Feinmetall mit dem Hammer in Stücke zerschlagen. Sein Bruch zeigt sich weißgrau. Die oberen Schichten sind blasig, die unteren

dichter, es ist jetzt fast gänzlich von Kiesel, doch nur theilweise von seinem Kohlenstoff befreit.

Roheisen von folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	3,0
Kiesel	4,5
Phosphor	0,2
Eisen	92,3
	100,0

lieferte ein Feinmetall, welches enthielt:

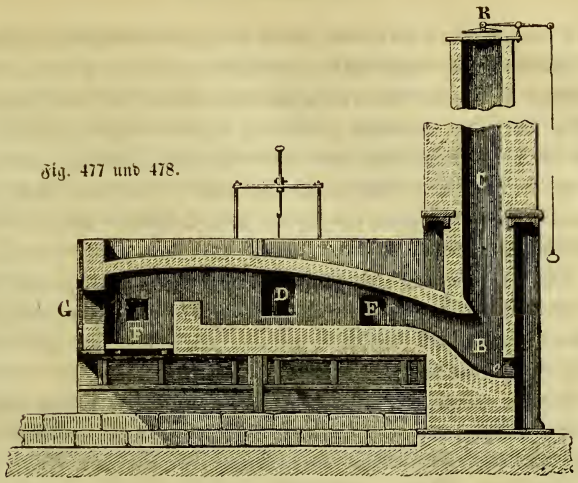
Kohlenstoff	1,7
Kiesel	0,5
Eisen	97,8
	100,0

Um 1000 Kilogr. Feineisen zu erhalten, verbraucht man gegen 1110 Kilogr. Roheisen und 0,6 Cubikmeter Cokes. Der Abgang beim Roheisen beträgt also ungefähr 10%.

§ 835. Der Puddelofen ist ein Flammofen, den Fig. 478 im Grundriß und Fig. 477 im Aufriß zeigt, während Fig. 479 eine perspektivische Ansicht des Ofens giebt. Die Sohle des Ofens liegt fast horizontal, nur am hintern Ende B senkt sie sich gegen die Abflußöffnung o für die Schlacken; sie bleibt während der Arbeit geschlossen.

Die Sohle ist vom Rost F durch eine 0,25 Meter hohe Feuerbrücke geschieden. Den nöthigen Zug erhält der Ofen durch einen 10—15 Meter hohen gemauerten Schornstein, der mit einer Klappe R versehen ist; die unten in der Hütte vermittelst einer Kette gestellt werden kann. Die Mauern des Flammofens bestehen aus einer einfachen Mauerung aus feuerfesten Backsteinen, die aber ringsum mit gußeisernen Platten bedeckt ist, welche durch Schraubenbolzen zusammengehalten werden. Der Ofen hat mehrere Thüren. Die Thüren F und G münden auf den Rost und dienen zur Heizung, sie werden durch Schieber geschlossen. Die Thüren D und E führen zur Sohle; während des Puddelns dient fast nur D als Arbeits-

Fig. 477 und 478.



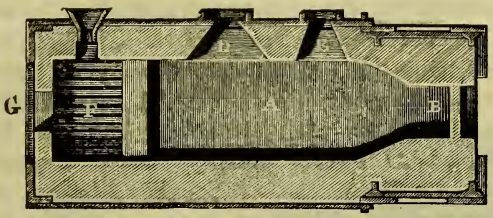
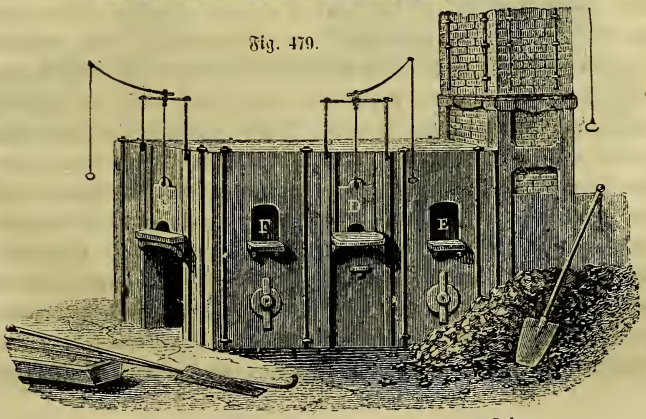


Fig. 479.



thür; auch diese wird durch einen Schieber geschlossen. E wird nur geöffnet um die Sohle zu reinigen und das Feineisen aufzugeben. Oft dient nur eine gußeiserne Platte als Sohle, unter der die Luft frei circulirt, wodurch sie vor dem Schmelzen bewahrt wird; sonst pflegt man sie auch aus einer Lage Sand zu bilden; in manchen Hütten ist sie aus feuerfesten Backsteinen gemauert, worauf man ein Lager von Schlacken bildet, die bis zum Sintern erhitzt werden.

Der Rost eines gewöhnlichen Puddelofens ist quadratisch von 1, 1 Meter Seite. Die Sohle ist 1, 8—2 Meter lang; ihre größte Breite gegen den Rost zu ist 1, 1 Meter und 0, 5 Meter in der Nähe des Schornsteins.

§ 836. Das Verfahren beim Puddeln des Ofens ist folgendes: Wenn der Ofen stark hellroth glüht, so setzt man 200—250 Kil. Feinmetall ein, breitet es auf der Sohle aus und setzt etwa 50 Kil. eisenreiche Schlacke oder Hammerschlag hinzu, worauf die Thüren luftdicht geschlossen werden und die Klappe des Schornsteins ganz geöffnet wird. Sobald das Metall breiartig erweicht ist, läßt man zur Schwächung des Zuges die Klappe allmählig weiter herab, das Metall zeigt sich mit Schlacke bedeckt. Der Arbeiter rührt es beständig mit einer Krücke, die durch die möglichst wenig geöffnete Thür D eingeführt wird; man sucht den Zutritt von reiner Luft möglichst abzuhalten, weil dadurch zu viel Eisen oxydirt werden würde. Dann wird die Klappe R wieder völlig geöffnet; das Eisenoxyd der Schlacke oxydirt nun den Kohlenstoff im Eisen zu Kohlenoxydgas, was bei seinem Entweichen durch die Schlacken, diese in kochende Bewegung versetzt und die ganze Masse aufbläht, es verbrennt endlich mit blauen Flämmchen zu Kohlensäure. Das Umarbeiten des Eisens mit der Krücke wird fortgesetzt, bis der Arbeiter an der bröcklichen Beschaffenheit und am Aussehn des Eisens erkennt, daß das Frischen vollständig genug erfolgt ist. Ein Theil der Schlacken wird nun abgelassen, die Metallbrocken werden zusammengeballt; die rundliche Masse wird auf der Sohle umhergerollt, um an diesem Kern die zerstreuten einzelnen Stücke anzukleben, bis ein Ballen von passender Größe gebildet ist, der

gegen die Feuerbrücke gerollt wird, worauf sogleich ein neuer Ballen geformt wird; gewöhnlich erhält man so 4—6 Ballen, die nach der Reihe unter den Hammer gebracht werden.

In 24 Stunden wird der Ofen etwa 14—16mal gefüllt und verarbeitet. Vom Feinmetall hat man dabei 7—8 Procent Abgang und auf 100 Kil. Stabeisen werden ungefähr 100 Kil. Steinkohle verbraucht.

Das Feinmachen oder Weißmachen (mazéage) des Roheisens ist unumgänglich für das Frischen des im Hohofen mit Cokes aus unreinen Erzen oder mit schwefelkieshaltigem Brennstoff erblasenen Roheisens. Sehr reines Roheisen, was im Hohofen entweder mit Holzkohlen oder mit sehr reinen Cokes erblasen ist, braucht nicht erst weißgemacht zu werden, sondern kann direkt in den Puddelofen gebracht werden, wo dann das Puddeln freilich etwas länger dauert und der Abfall beträchtlicher ist.

§ 837. Der Stirnhammer, den man zum Hämmern der im Puddelofen gebildeten Ballen von Puddeleisen anwendet, ist in Fig. 480 dargestellt. Er besteht ganz aus Gußeisen und ist

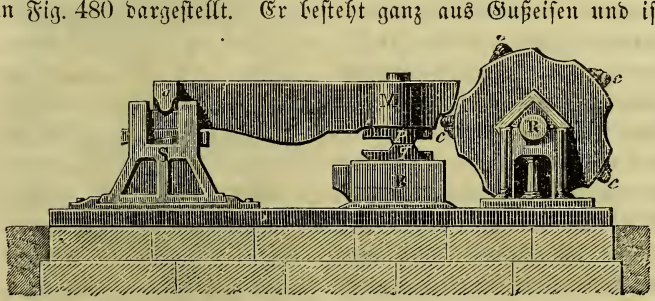


Fig. 480.

3000—6000 Kil. schwer. Die Achse o des Hammerstieles dreht sich auf Pfannen, die in das gußeiserne Gerüst S eingelassen sind. Die Bahn P des Hammers besteht aus gestähltem Eisen, und ist aus drei Theilen zusammengesetzt, die in den Hammerstiel eingekeilt sind. Die Figur zeigt die gewöhnliche Form der Bahn und des Ambos q. Der Hammer wird am Kopfe, an der Stirn, gehoben, und zwar durch die Daumen oder Frösche

c, c, an einer gußeisernen Scheibe, die auf dem horizontalen Wellbaume R befestigt ist, der entweder von einem Wasserrade oder von einer Dampfmaschine gedreht wird. Der Hub des Hammers schwankt zwischen 0,4—0,6 Meter; er thut 75—100 Schläge in der Minute.

§ 838. Ein Walzwerk (train de laminoir) (Fig. 481) besteht aus zwei Walzenpaaren; jedes aus zwei horizontalen übereinander liegenden Cylindern bestehend, die an ihrer Peripherie verschiedenartig gerieft sind, je nach der dem Stabeisen zu gebenden Form. Die Achsen zweier übereinander liegenden Walzen müssen genau in derselben Vertikalebene liegen; sie drehen sich mit gleicher Geschwindigkeit aber in entgegengesetzter Richtung. Der untere Cylinder A wird direkt von der Maschine gedreht, auf deren Achse er befestigt ist. Der obere Cylinder A′ wird aber vom unteren A mittelst des Zahnrades c, c′ mit bewegt, aber natürlich in entgegengesetztem Sinne. Die Cylinder werden von gußeisernen Pfeilern h h in bronzenen Lagern getragen; ihre Entfernung von einander wird durch Stellschrauben a regulirt. Die Cylinder A und B sind unter einander und mit der Hauptachse mittelst gußeiserner Aermel m verbunden, die über beide Achsen gehen und durch Vorsteckkeile darauf befestigt werden; die Trennung oder Verbindung der Walzen ist also leicht herzustellen. Das Walzenpaar A A′ zeigt quadratische Riefen, deren Größe von der ersten bis zur letzten Riefung ganz allmählig abnimmt; diese dienen zur Anfertigung quadratischer Stäbe. Die Walzen B, B′ haben rechteckige Riefen, die so gestellt sind, daß die erhabene Scheibe der einen Walze in die Riefung der anderen Walze eingreift; diese dienen zur Anfertigung platter Eisenstäbe.

Damit sich die Walzen während der Arbeit nicht zu sehr erhitzen, läßt man einen feinen Wasserstrahl auf sie herabfließen vermittelst der Röhren t, die vom Kanal J J′ gespeist werden.

Das zum Ausziehn des Puddeleisens dienende Walzwerk besteht aus einem Paar Präparirwalzen (cylindres dégrossisseurs), die Riefen von ovalem Querschnitt haben und aus einem Paar Stabeisenwalzen (cylindres finisseurs), ähnlich den Walzen B B′, die platte Eisenstäbe liefern. Die erste Riefung der

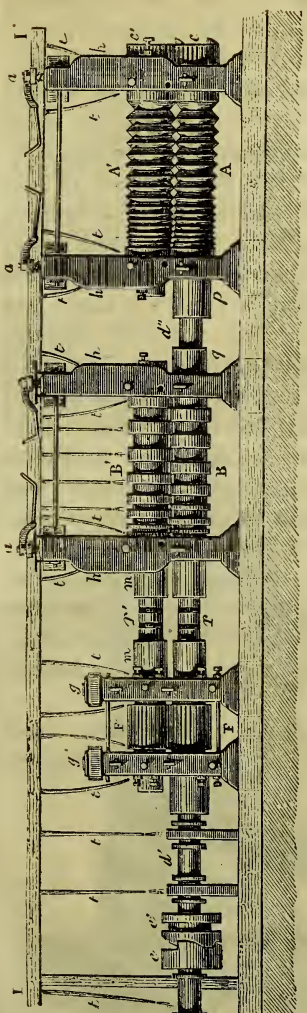


Fig. 481.

Präparirwalz hat etwa 15 Centimeter Tiefe.

Die Arbeiter bringen die weißglühenden Eisenstäbe mit starken Zangen herbei; um den Stab leicht zwischen die Walzen bringen zu können, befindet sich in der Höhe, wo beide Cylinder an einander grenzen, eine Platte von Gußeisen oder Schwarzblech vor den Walzen; auf diese stützt der Arbeiter den Stab, der zwischen eine Riefung geschoben werden soll. Auf der anderen Seite der Walzen befindet sich in gleicher Höhe eine zweite Platte, die am Rande so ausgeschnitten ist, daß die Riefen der unteren Walzen sich frei darin bewegen können. Diese Platte fängt den Stab auf, wenn er aus den Walzen herauskommt, und verhindert auch, daß sich der Stab auf die untere Walze aufrollt. Ein Arbeiter faßt den Stab sogleich mit einer Zange, und reicht ihn über die obere Walze, wo ihn der erste Arbeiter wieder annimmt und in die zweite nächste kleinere Riefung bringt. Diese Arbeit wird dadurch erleichtert, daß der Stab dabei auf Haken gestützt wird, die an Ketten aufgehängt sind, welche letztere sich

auf horizontalen Eisenstangen zu beiden Seiten des Walzwerks, deren Achse parallel, verschieben lassen. Die Walzen für das Puddeleisen machen gewöhnlich 30—40 Umläufe in der Minute.

§ 839. Nach dieser genauen Beschreibung des Verfahrens beim Ausrecken des Eisens müssen wir noch einmal zum Verfahren beim Puddeln, dem Puddlingsprocesse, zurückkehren. Die aus dem Ofen gezogene Kugel von Puddeleisen wird zum Ambos geschleift und darauf gehoben, während der Stirnhammer bei höchstem Hub in der Luft durch einen Keil unterstützt wird. Um ihn in Bewegung zu setzen, setzt man die Daumenwelle R in Drehung und stützt einen Eisenstab auf einen Daumen, in dem Augenblicke wo er an der Stirn des Hammers vorübergehen will. So wird der Hammer gehoben; man zieht den Keil zurück, worauf der Hammer regelmäßig in Gang kommt. Die vom schwammigen Metall eingeschlossene Schlacke fließt reichlich aus, während die Metalltheile aneinander geschweißt werden. Unter gehörigem Wenden der Masse läßt man sie nach allen Richtungen hämmern und formt sie zuletzt zu einem länglichen quadratischen Prisma. Da dies Ausschmieden kaum länger als eine Minute währt, so ist nun die Masse noch heiß genug, um sogleich in's Walzwerk kommen zu können. Wenn das Eisen dann durch die Präparir- und Stabeisen-Walzen hindurchgegangen ist, so bildet es platte Stäbe, Bandeisen, etwa 15 Millim. dick und 50—60 Millim. breit.

§ 840. In neuester Zeit hat man den Stirnhammer durch eine Charnierpresse (Fig. 482) ersetzt, worin die aus dem Puddel-

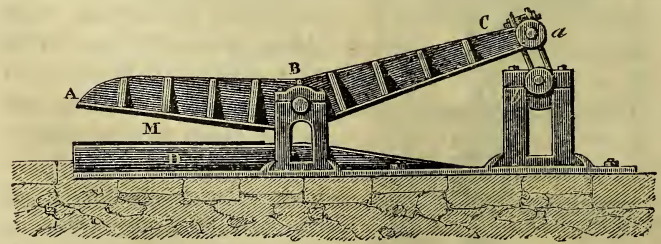


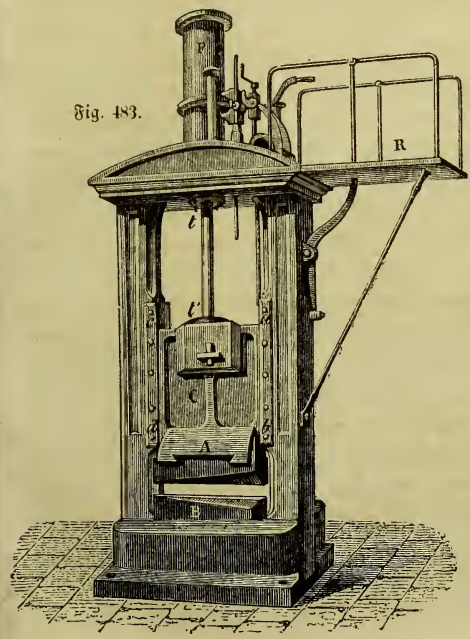
Fig. 482.

ofen kommenden Ballen gepreßte werden. Diese Presse besteht

aus zwei Backen aus Gußeisen **A B** und **D**, die scheerenförmig verbunden sind; anstatt der Schneiden gewöhnlicher Scheeren greifen hier zwei ebene schwach gereifte Flächen auf einander, zwischen denen das schwammige Eisen stark gepreßt wird. Die untere Backe bildet einen Kasten von Gußeisen, durch den man Wasser fließen lassen kann. Die Oberbacke wird von einer eisernen Treibstange **a b** in Bewegung gesetzt, die auf einer Achse **b** befestigt ist, welche von einer Maschine gedreht wird. Die Presse giebt weniger Abfall als der Stirnhammer und liefert auch die Luppe rascher fertig für die Walze.

§ 841 Man hat endlich noch in den letzten Jahren einen Apparat erfunden, der noch vortheilhafter ist als die Presse, sowohl für das Ausschmieden der Luppe, als auch überhaupt zur Bearbeitung großer Stücke Eisen; nämlich den **Stoßhammer** oder **Dampfhammer**. Dieser Hammer besteht aus einem Stempel **C** (Fig. 483) aus Gußeisen, etwa 3000—5000 Kil. schwer, am Untertheile mit einer Bahn aus gehärtetem Stahl **A**; man giebt ihr die für die auszuführende Arbeit erforderliche Form. Der Stempel bewegt sich senkrecht in den eisernen Coulissen **a b, c d**, die an dem festen gußeisernem Gerüste angebracht sind. Der Stempel wird von der Eisenstange **t t'** getragen, welche an den Kolben in der

Fig. 483.



Pumpe P befestigt ist, der auf der Plattform des eisernen Gehäuses angelegt ist. Der Ambos B steht unerschütterlich im Fuße des Gehäuses. Um den Stempel zu heben, läßt man gespannten Dampf unter Hochdruck in den Cylinder P unter den Kolben eintreten. Dieser steigt in die Höhe und mit ihm der Stempel A. Unterbricht man nun die Verbindung zwischen dem Cylinder P und dem Dampfkessel, während man gleichzeitig die Verbindung mit der Luft herstellt, so daß der Dampf entweicht, so fällt der Stempel durch seine Last auf den Ambos nieder. Diese Arbeit wird durch Schieber, ähnlich wie bei den Dampfmaschinen, sehr leicht von einem obenstehenden Arbeiter mit der Hand geleitet. Man kann mittelst dieses Apparats den Hub des Hammers beliebig höher oder niedriger, so wie seinen Gang schneller und langsamer machen, und den Hammer in einem genau bestimmten Abstande vom Ambos aufhalten. Dieser letzte Umstand ist sehr werthvoll, denn er macht es möglich den Stücken genau ein bestimmtes Caliber zu geben. Der Dampfhammer ist für die Bearbeitung des Eisens, vorzüglich das Schmieden großer Stücke z. B. der Achsen für die Treibräder großer Dampfschiffe von hoher Wichtigkeit geworden.

§ 842. Das Puddeleisen gehört stets zu den geringeren Eisensorten; es ist schlecht geschweißt, und deshalb noch voll kleiner Spalten und Risse; es hat aber meistens eine große Härte, wodurch es zu vielen Zwecken, bei denen es weniger auf die übrige Beschaffenheit des Eisens ankommt, geeignet ist. So dient es immer zu Eisenbahnschienen. Die Eisenstäbe werden dazu in Walzwerken ausgearbeitet, deren Riefen gerade für die allgemein angenommene Schienenform, die in Fig. 484 im Durchschnitt dargestellt ist passen.

Fig. 484.

§ 843. Die Qualität des Puddeleisens läßt sich wesentlich dadurch verbessern, daß man dasselbe zur Schweißhitze erhitzt und von Neuem zusammenschweißt und walzt. Man schneidet zu diesem Zwecke die Stäbe von Puddeleisen in Stücke von 0,2^{m} Länge mittelst der in Fig. 485 dargestellten Scheere. Diese Scheere besteht aus zwei Schenkeln, die mit stählerner Schneide A, B, versehen sind. Der untere Schenkel B

steht fest, der obere A ist aber um eine horizontale Achse dreh-

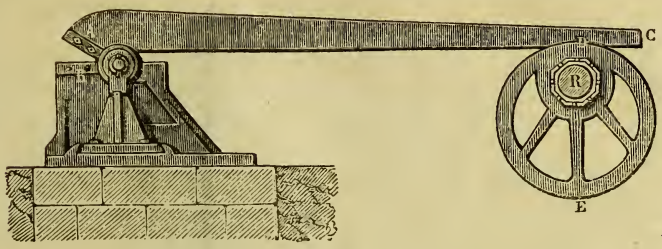


Fig. 485.

bar, die am unteren Schenkel befestigt ist; sie ist in einen langen eisernen Schwanz AC verlängert, der durch ein excentrisches Rad DE bewegt wird, dessen Drehungsachse R von einer Dampfmaschine oder von einem Wasserrade in Bewegung gesetzt wird. Diese Scheere durchschneidet sogleich Stäbe von mehreren Centimetern Dicke.

Von den abgeschnittenen Eisenstücken werden so viele auf einander gelegt zu einem Packet (trousse), daß sich daraus ein Stab schmieden läßt. Diese werden in den Schweißofen (Fig. 486 und 487.) gebracht, der sich vom Puddelofen dadurch unterscheidet, daß sein Heerd A im Verhältniß zum Rost F viel geräumiger ist, als im Puddelofen, weil hier die Temperatur nicht so hoch zu werden braucht. Von den beiden Thüren des Ofens führt die eine zum Heizraume, die andere o liegt am hinteren Ende des Ofens, unmittelbar unter dem Schornstein und dient zum Herein- und Herausbringen der Packete. Diese Thür wird durch den Schieber r geschlossen. Die in den Ofen eintretende Luft muß möglichst von Sauerstoff befreit sein, weil sonst durch Oxydation ein beträchtlicher Verlust an Eisen stattfinden würde. Die Thüren müssen deshalb soviel und so gut als möglich geschlossen bleiben, damit die Luft nur durch den Rost eintreten kann. Die Arbeitsthüre liegt deshalb unmittelbar unter dem Schornsteine, damit die bei der Oeffnung zutretende äußere Luft möglichst wenig zu dem erhitzten Eisen gelangt, sondern sich direkt in den Schornstein begiebt. Wenn die Packete ge-

hörig weißglühend und bis zur Schweißhitze erhitzt sind, so

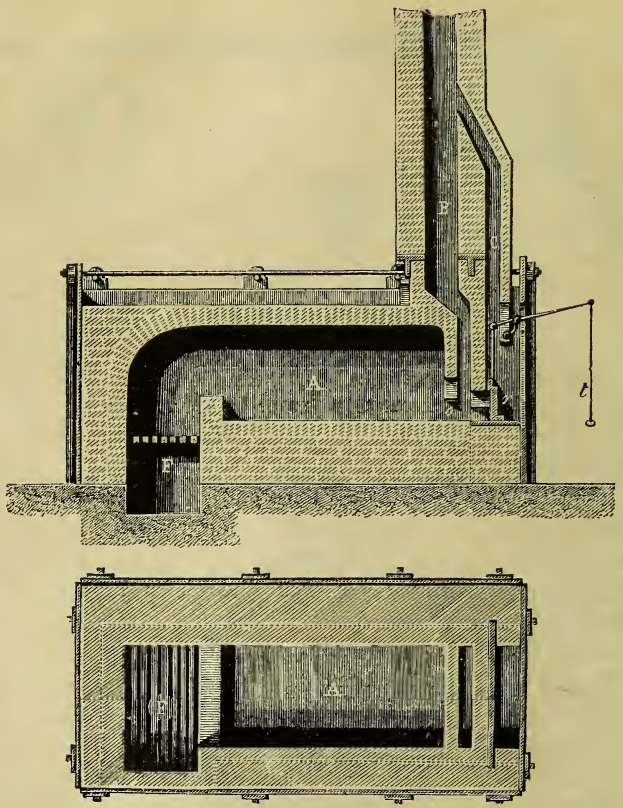


Fig. 486 und 487.

zieht man sie nach einander heraus und läßt sie durch die Präparirwalzen gehn. Diese Walzen müssen sorgfältiger gearbeitet sein, als die gewöhnlichen für das Puddeleisen; sie müssen genau ausgedreht sein, damit die Flächen glatt und die Kanten scharf ausgeprägt werden. Sie müssen sich sehr rasch drehen, vorzüglich die Walzen für kleine Stücke, weil es von großer Wichtigkeit ist, daß die Stäbe rasch durch die Walzen gehen, damit

sie sich nicht zu sehr abkühlen, bevor sie die verlangte Form erhalten haben.

§ 844. Für kleine Stücke wendet man meist zur Beschleunigung der Arbeit drei über einander liegende Walzen an. Die mittlere Walze wird direkt von der Maschine gedreht, durch Zahnräder setzt die mittlere Walze auch die obere und untere in Bewegung; jedoch in einer Richtung, die ihrer eignen entgegengesetzt ist. Der Stab geht zwischen der ersten und zweiten Walze durch, ein Arbeiter auf der anderen Seite empfängt ihn und läßt ihn gleich zwischen der zweiten und dritten Walze durchgehn. Die Walzen machen 150 — 200 Umläufe in der Minute.

§ 845. Es ist neuerlich der Versuch gemacht zum Puddeln des Roheisens das Gichtgas zu verwenden. Diese Gase wurden einige Meter unter der Gicht aufgefangen, und Röhren leiteten es von dort zum Puddelofen. Sobald der Ofen einmal hinlänglich erhitzt war, genügte der Schornstein um den gehörigen Zug zu geben. Die brennbaren Gasarten, deren Zutritt beliebig regulirt werden konnte, wurden mit der passenden Luftmenge verbrannt, wobei sich eine lange Flamme bildete, die sich im Ofen verbreitete. Die dadurch erlangte Hitze war genügend zum Puddeln des Eisens, aber die Arbeit war schwer zu leiten, der Abfall oft beträchtlicher, als beim Puddeln mit Steinkohlen, und die Qualität des erhaltenen Eisens war sehr unregelmäßig. Diese Uebelstände ließen auf das Puddeln mittelst der brennbaren Gichtgase verzichten, trotz der dabei statt findenden bedeutenden Ersparniß an Brennmaterial. Den besten Nutzeffect zieht man bis jetzt aus diesen Gasen noch, wenn man sie zum Heizen der Dampfkessel für die Maschinen benutzt. Indessen muß man dann allerdings noch eine Hülfsmaschine zur Heizung mit Steinkohlen bereit haben für den Fall, daß der Gang des Hohofens gestört würde; vorzüglich nöthig ist dies, wenn die Maschine das Gebläse treiben soll, dessen Kraft man beliebig verstärken können muß, wenn die Störung im Ofen verstärkten Wind verlangt.

Fabrikation von Schwarzblech und Weißblech.

§ 846. Unter Schwarzblech versteht man dünne Blätter von Stabeisen, die erhalten werden, indem rothglühende Eisenstäbe durch starken Druck, bald auf dem Ambos durch Hammerschläge, bald zwischen Blechwalzen ausgeplattet werden. Da die Platten nicht auf einmal sich ganz ausplatten lassen, so werden sie mehrmals abwechselnd erhitzt und gehämmert oder gewalzt.

Der zur Fabrikation des Schwarzblechs angewandte Hammer ist dem ähnlich, welchen man zum Ausschmieden des Eisens vom Frischfeuer gebraucht. Er wiegt 200 Kil. und hat etwa 0,6 Meter Hubhöhe; seine Bahn hat 0,35 Meter Länge und 0,02 M. Breite. Die Ambosplatte ist schwach gewölbt; ihre Breite beträgt 5—10 Centimeter.

Die Blechwalzen sind von zweierlei Art: ein Paar Präparirwalzen und ein Paar Schlichtwalzen, die sorgfältiger abgedreht sind als die ersten, so daß sie eine recht ebene Oberfläche darbieten. Die Fig. 488 stellt ein Blechwalzwerk dar. Der untere Cylinder A wird direkt von der Maschine in Bewegung gesetzt;

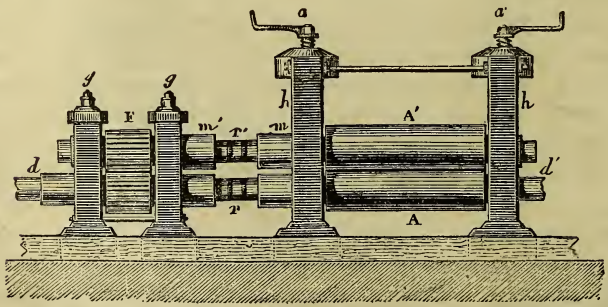


Fig. 488.

er ertheilt dem oberen A' mittelst der Zahnräder F eine gleich schnelle aber umgekehrt gerichtete Bewegung. Mittelst der Stellschrauben a, a' läßt sich der Abstand der beiden Cylinder reguliren.

Die Hammerwerke liefern zwar gute, sehr feste, aber meistens

sehr ungleiche Bleche, sie verschwinden stets mehr in Folge der Vervollkommnungen der Walzwerke.

Das zur Blechfabrikation angewandte Stabeisen muß weich und geschmeidig sein; zu den dünnen Blechen, die zur Weißblechfabrikation dienen, bedient man sich nur des mit Holzkohlen erhaltenen Stabeisens; dasselbe gilt für die dickſten Schwarzbleche, die eine bedeutende Festigkeit haben müssen, z. B. für Dampfkessel. Indessen wird auch aus Puddeleisen dickes Schwarzblech fabricirt, freilich eine schlechtere Sorte.

Das Stabeisen wird zuerst in platte Stäbe geformt, deren Dicke von der nöthigen Dicke und Länge des erzielten Blechs bedingt wird. Diese Stäbe werden mit der Scheere in Stücke, sogenannte Stürze (bidons), geschnitten, so lang wie das Sturzblech breit werden soll. So weit werden die Eisenstäbe gewöhnlich schon verarbeitet, wenn sie noch heiß aus den Stabeisenwalzen kommen. Die Stürze werden rasch in einem Flammofen zum vollen Rothglühen erhitzt, sie gehen dann durch die Präparirwalzen; sie werden in der Quere in die Walzen geschoben, d. h. die Länge der Stücke ist dann der Achse der Walzen parallel. So gehen die Stürze 3—4mal durch die Walzen, die mittelst der Schrauben a a' (Fig. 488) jedesmal etwas enger gestellt werden. Man erhitzt die Platten dann in einem zweiten Ofen, der meistens an oder über dem ersten liegt und durch die Flamme geheizt wird, welche aus jenem entweicht. Mit möglichster Sorgfalt wird dabei der Zutritt von reiner Luft abgehalten, um die Platten vor Oxydation zu schützen; diese gehen nun heiß durch die Schlichtwalzen, in welchen sie bis zu der erforderlichen Dicke und Größe ausgewalzt werden. Die Bleche werden darauf mit hölzernen Hämmern abgeklopft, um sie von einem Ueberzuge von Oxyd zu befreien. Wenn das Blech zu Weißblech verarbeitet werden soll, so legt man die sehr dünnen Bleche in großer Zahl über einander; erhitzt sie zum Dunkelrothglühen und preßt sie dann unter einer hydraulischen Presse zwischen zwei ebenen Platten, wodurch sie eine völlig ebene Oberfläche erhalten. Die Ränder werden mit der Scheere glatt

geschnitten, worauf man die Blätter nach beliebiger Größe zuschneidet.

§ 847. Das Schwarzblech eignet sich durch seine Billigkeit und große Zähigkeit zu vielfacher Benutzung; indessen würde seine Anwendung sehr eingeschränkt bleiben, wenn man es nicht gegen die leichte Oxydirbarkeit an feuchter Luft zu schützen vermöchte. Dies erreicht man durch das Verzinnen. Die Fabrikation des Weißblechs oder des verzinnten Eisenblechs besteht in folgendem: die Schwarzbleche (Dünneisen) werden zuerst vollständig abgebeizt, um die Oberfläche von allem Oxyd zu befreien. Man taucht zu diesem Zwecke die Bleche in verdünnte Schwefelsäure, trägt sie dann in einen russenden Flammofen, wo sie zum Rothglühen erhitzt werden und nun zwischen zwei sehr glatten Walzen hindurchgehen. Sie bleiben dann 24 Stunden in einer gegohrnen sauren Flüssigkeit. Aus dieser essigsauren Flüssigkeit taucht man sie einige Augenblicke in ein sehr verdünntes Gemenge von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, darauf in reines Wasser, wonach sie mit Kleie trocken gerieben werden. Nun sind sie fertig zum Verzinnen.

In einem Ofen stehen nebeneinander mehrere rechteckige Kasten. Der erste Kasten A (Fig. 489) enthält geschmolzenes Talg, die Bleche bleiben 1½ Stunden darin, worauf sie 1½ Stunden in den Kasten B kommen, der geschmolzenes Zinn enthält. Man läßt sie nun auf einem eisernen Rost abtropfen. Um den Ueberschuß von Zinn, der am Blech hängen geblieben ist, zu entfernen, wird das Blech in den dritten Kasten C getaucht, der geschmolzenes unreines Zinn enthält. So wie sie herausgezogen sind, werden sie mit einem Pinsel rasch abgestrichen. So bleibt auf der Oberfläche kein anderes Zinn sitzen, als das was sich innig mit dem Eisen zu einer wahren Legirung verbunden hat. Jetzt kommt das Blech nochmals in ein Bad D von reinem Zinn, um es mit einem blanken Ueberzuge von reinem Zinn zu überziehen, endlich in den fünften Kasten E, der geschmolzenes Talg enthält. Das Zinn, was sich

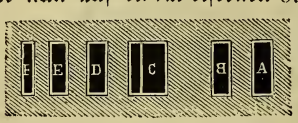


Fig. 489.

im Bade D etwa zu dick angesetzt hatte, schmilzt hier wieder ab und sammelt sich am unteren Rande des Bleches. Um diesen Rand zu entfernen, taucht man ihn einige Augenblicke in den sechsten Kasten F, dessen Boden nur ein paar Centimeter hoch mit geschmolzenem Zinn bedeckt ist.

§ 848. Das Zinn an der Oberfläche des Bleches hat zwar eine völlig glatte und spiegelnde Oberfläche; es besitzt aber im Innern eine krystallinische Textur, die gleich zum Vorschein kommt, wenn man die oberflächliche Schicht in einer Säure auflöst. Das Blech erhält dann ein schönes moiré, zu dessen Bildung man eine dem Königswasser ähnliche Mischung anwendet: nämlich:

2 Thl. Chlorwasserstoffsäure;
1 „ Salpetersäure;
3 „ Wasser.

Die Strahlen oder Streifen dieses Metallmohrs sind um so breiter, je langsamer das Zinn sich abgekühlt hat. Uebrigens läßt sich das Ansehn desselben beliebig ändern. Wenn man mit einem heißen Löthkolben über die Rückseite des Bleches fährt, so kommt das Zinn wieder zum Schmelzen, da es aber jetzt viel rascher erstarrt, als das erste Mal, so bildet sich mitten in den ersten breiten Streifen ein feinerer Moor. Diese angebeizten Weißbleche müssen sogleich mit durchsichtigem Firniß überzogen werden, der beliebig gefärbt werden kann; sonst verliert das Morié an der Luft rasch allen Glanz.

Fabrikation von Eisendraht, Drahtzieherei.

§ 849. Das zur Drahtfabrikation verwendete Eisen muß sehr zähe und geschmeidig sein. Man wählt dazu gewöhnlich das beste Eisen, was mit Holzkohlen gewonnen ist. Auch aus Stahl wird Draht gezogen. Die Vorrichtung für den Drahtzug ist sehr einfach: Man läßt die Eisenruthen nach einander durch mehrere Löcher hindurchgehen, die sich in einer Stahlplatte, dem Zieheisen, befinden. Die Löcher müssen völlig rund sein, ihr Durchmesser ist verschieden, und wird allmählig kleiner;

die Dicke des erhaltenen Drahtes ist dem Durchmesser des letzten Loches gleich, durch den der Draht ging.

Früher faßte man das Drahtende, welches in ein Drahtloch eingefädelt war, mit einer Kneifzange und zog es so gewaltsam durch das Loch. Die Kneifzange öffnete sich, wenn sie sich dem Zieheisen näherte, und schloß sich endlich wieder, indem sie den Draht packte und ihn auf ihrer rückgängigen Bewegung nach sich zog, sich wieder öffnete u. s. w. Diese abwechselnde Bewegung wurde von einer Maschine ertheilt. Man stellte so dicken Eisendrath dar, aber an den Stellen wo ihn die Zange faßte, verlor er seine runde Form.

Nach dem neueren Verfahren wird das für den Drahtzug bestimmte Eisen zuerst in runde Stäbchen von 8—10 Millim. Durchmesser verwandelt. Man nimmt dazu quadratische Eisenstäbe von 25—30^{mm} Seite, die aus dem gewöhnlichen Walzwerk kommen, und in Stücke von 0,6—1^{m} Länge zerschnitten werden; sie werden im Schweißofen zum Weißglühen erhitzt, worauf sie durch ein Walzwerk aus drei übereinanderliegenden Walzen gehen (§ 844), die 250 Drehungen in der Minute machen. Die erste Riefung der Walzen ist oval, die folgenden sind rund. Das Eisenstäbchen geht in weniger als einer Minute durch 10 Riefen. Aus dem Walzwerk kommt das Eisen als ein rundes Stäbchen von 8—10^{mm} Durchmesser und 9—10^{m} Länge.

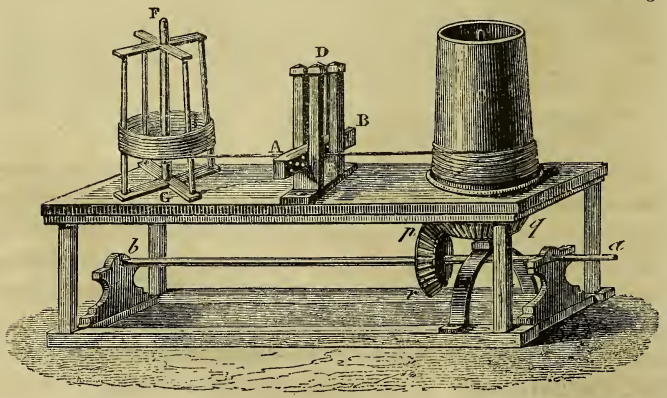


Fig. 490

Nach dem Erkalten wird er ringförmig aufgewickelt, im Ofen zum Dunkelrothglühen erhitzt, um ihm seine Geschmeidigkeit wieder zu geben, worauf er auf die Bobine oder Drahtwinde **FG** (Fig. 490) des Drahtzuges gewickelt wird. Das fein zugespitzte freie Ende des Stäbchens wird nun in das erste Loch des Zieheisens **AB** eingefädelt. Die zweite gußeiserne Bobine oder Trommel **C**, die schwach conisch ist, hat am Ende einer kleinen Kette eine Zange, womit das Drahtende gefaßt wird, welches durch das Zieheisen durchgesteckt ist. Die Trommel **C** wird durch die Winkelräder pr, pq in Rotation gesetzt, die Achse ab des Rades pr wird aber von einer Maschine in Bewegung gesetzt. Durch das Gesperre i (Fig. 491) kann die Trommel **C** auf der vertikalen Achse **mn** fest und losgemacht werden. Die

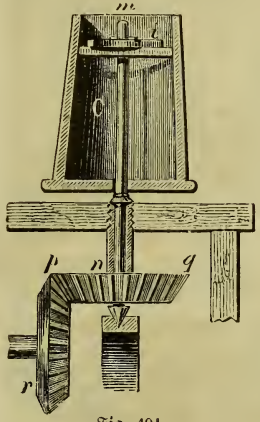


Fig. 491.

sich drehende Trommel **C** zwingt das Eisenstäbchen durch das Loch des Zieheisens hindurch zu gehn und sich auf sie aufzuwickeln. Das Zieheisen kann sich zwischen **D** senkrecht auf und ab bewegen, damit der Draht stets in einer geraden horizontalen Richtung, mit der die Achse des Loches im Zieheisen zusammenfällt, durchgezogen wird. Wenn der Draht durch das erste Loch durchgegangen ist, so wickelt man ihn wieder auf die Bobine **FG** und läßt ihn nun durch das zweite etwas engere Loch im Zieheisen **AB** durchgehn. Indem man so nach einander stets etwas kleinere Löcher anwendet, erhält man endlich Draht von dem verlangten Durchmesser. Bei längerem Ziehen wird aber der Draht sehr spröde und würde bald zerreißen, wenn er nicht von Zeit zu Zeit ausgeglüht würde. Man packt deshalb die Drahtrollen, so wie sie von der Trommel kommen, in einen runden gußeisernen Kasten, der wenn er völlig gefüllt ist, luftdicht verschlossen und im Ofen zum Dunkelrothglühen erhitzt wird, worauf man ihn langsam erkalten läßt.

Stahlfabrikation.

§ 850. Der Stahl kann auf zweierlei Weise erhalten werden, entweder durch theilweise Entkohlung von sehr reinem Roheisen, oder durch Verbindung des geschmiedeten Eisens mit einer gewissen Kohlenmenge auf dem Wege der Cämentation, d. h. durch langes Erhitzen von Eisenstäben in Berührung mit Kohle. Den durch theilweises Frischen aus Roheisen erhaltenen Stahl nennt man Rohstahl oder Schmelzstahl (acier naturel ou acier de forge); der aus Schmiedeeisen erhaltene heißt Cäment- oder Brenn-Stahl (acier de cémentation). Beide Arten von Stahl sind stets ungleich in ihrer Masse. Man bricht deshalb die Stäbe in Stücke, legt sie dann in Bündel zusammen, die wieder zur Weißglühhitze erhitzt werden, so daß man sie wieder in Stäbe zusammenschweißen kann, entweder unter dem Hammer oder unter den Präparirwalzen. Diese Arbeit wird oft mehrmals wiederholt. Der so erhaltene Stahl heißt raffinirt oder gegerbt. Ein anderes Verfahren um den Rohstahl gleichartig zu machen, besteht darin, daß man ihn in irdenen Tiegeln wirklich zum Schmelzen erhitzt; so erhält man den Gußstahl, der ganz besondere Eigenschaften besitzt.

Der Stahl unterscheidet sich vom Schmiedeeisen durch die besonderen Eigenschaften, die er durch die Härtung erlangt, wenn man ihn nämlich nach dem Erhitzen plötzlich stark abkühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser. Der Stahl wird dadurch sehr spröde und hart, während das Stabeisen bei dieser Behandlung keine wesentliche Aenderung in seinen Eigenschaften erleidet. In der Mitte zwischen Roheisen und Stahl steht das harte Eisen, Stahleisen, welches durch das Härten eine bedeutende Härte annimmt und zu vielen Zwecken sehr gesucht ist.

§ 851 Da wo die Eisenerze nach der catalonischen Methode (§ 808) behandelt werden, sucht man oft dies harte Eisen zu erhalten. Es wird dann nicht so viel Erzstaub als gewöhnlich nachgeschüttet; man läßt das Erz rasch niederschmelzen, sticht die Schlacken häufiger ab, um deren entkohlende Wirkung

zu schwächen, die Luppe wird mit brennenden Kohlen bedeckt gehalten, um sie vor dem oxydirenden Luftstrome zu schützen. Das Ansehn und die ganze Beschaffenheit der Luppe bieten dem Arbeiter deutliche Zeichen, wann er seine Arbeit einstellen muß. Die Schirbel werden wie gewöhnlich ausgereckt, aber die Stäbe werden noch heiß in kaltes Wasser getaucht. Die gehärteten Theile werden so sehr spröde und springen unter dem Hammer leicht ab. Dies harte Eisen wird zu verschiedenen schneidenden Werkzeugen für den Ackerbau, z. B. zu Pflugschaaren, Sensen, Sicheln, u. s. w. angewandt.

§ 852. Die Fabrikation des Schmelzstahls hat in Deutschland eine hohe Entwickelung erlangt, vorzüglich im Siegen'schen, in Steyermark und in Schlesien, man muß dazu als Material ein sehr reines Roheisen haben. Gewöhnlich dient dazu blättriges Spiegeleisen, was aus manganhaltigem Spatheisenstein in Holzkohlen-Hohöfen erblasen ist. Das Stahlfrischen geschieht in einem Ofen, der dem Frischheerde für Holzkohlen sehr ähnlich ist. Wenn der Heerd voll glühender Kohlen ist so schmilzt man darin nach einander unter dem Winde des Gebläses 6—7 Platten Spegeleisen in 3—5 Centimeter Dicke nieder. Diese Platten werden senkrecht über einander gelegt. Von Anfang an setzt man eine gewisse Menge von reichen Schlacken oder Hammerschlag zu. Sobald die erste Platte niedergeschmolzen ist, und auf dem Heerde eine Zeit lang der entkohlenden Wirkung der Schlacken ausgesetzt ist, verliert sie ihre Flüssigkeit und wird teigig. Man schmilzt nun die zweite Platte nieder, die, sobald sie auf den Boden gelangt, die ganze Masse wieder flüssig macht, bis durch die oxydirende Wirkung der Schlacken und der Luft die Masse wieder teigig wird. Die dritte Platte wird nun nieder geschmolzen, jedoch so, daß die flüssigen Tropfen in den Mittelpunkt des breiigen Kuchens fallen. Der ganze Kuchen wird nun nicht mehr flüssig, sondern nur dessen Mitte. Auf dieselbe Weise fährt man nun fort bis 6—7 Platten, im Ganzen 150—200 Kilogr., niedergeschmolzen sind. Man sticht nun die Schlacken ab, hebt die Luppe heraus und zerschneidet sie unter dem Hammer in 7—8 Schirbel, die keilförmig sind, weil der Kuchen vom Centrum aus gegen die

Peripherie abgetheilt und zerschnitten wird. Diese Theilungsart des Kuchens hat ihren Grund darin, daß man so Stücke erhält, die unter einander verglichen gleichartige Zusammensetzung haben, während jedes Stück in seinen einzelnen Theilen sehr verschieden ist. Die Schirbel werden unter dem Hammer zu Quadratstäben von 32^{mm} Seite ausgereckt, während die zweite Schmelzung vor sich geht. Die Stäbe werden dann zum Härten noch heiß in kaltes Wasser getaucht, worauf sie zum Raffiniren abgeliefert werden. Der Kohlenverbrauch ist bei diesem unvollständigen Frischen des Roheisens sehr bedeutend; um 1000 Kil. Rohstahl zu erhalten, verbraucht man 24 Cubikmeter Holzkohle.

§ 853. Die Stäbe von Rohstahl haben an verschiedenen Stellen eine sehr verschiedene Zusammensetzung; am einen Ende sind sie stets viel reicher an Kohle, als am anderen. Beim Raffiniren wird die Stange an dem kohleärmsten Ende angefaßt und gegen einen Ambos geschlagen, wodurch der härteste Theil sogleich abspringt; durch einen stärkeren Schlag springt noch ein Stück ab, welches weniger als das erste gestählt ist. Das Ende, was der Arbeiter in der Hand behält und durch den Schlag nicht mehr zerspringt, wird als hartes Eisen besonders bei Seite gelegt, um zu Pflugscharen verarbeitet zu werden. Die abgesprungenen Stücke werden nach dem Ansehn ihres Korns sortirt und sind zur Fabrikation des besten Stahls bestimmt. Sie werden zunächst mehrmals raffinirt, indem sie mehrmals nach einander geglüht und gegerbt werden, um eine gleichartige Masse zu erhalten. Auf einen Stab des härteren Stahls wird ein Stab von weichem gelegt, die zusammen zum Weißglühen erhitzt, zu einer platten Stange zusammengeschweißt und sogleich gehärtet werden. Diese platten Stäbe werden auf's Neue zerbrochen, zu Packeten zusammengelegt, und zwar so, daß jedesmal ein harter Stab an einen weichen zu liegen kommt. Diese Packete werden mit Kneifzangen gehalten, zur Schweißhitze erhitzt und wieder zu Stäben ausgereckt. Natürlich wird die Mischung der Masse durch jedes neue Gerben gleichartiger, aber der Abfall und der Kohlenverbrauch nehmen dabei auch mehr

und mehr zu. Auch wird der Gehalt des Metalles an Kohlenstoff mit jedem Male etwas schwächer und es würde endlich zu reinem Stabeisen werden. Dieser Entkohlung beugt man theilweise dadurch vor, daß man die Packete mit einem Ueberzuge von feinem Thon überzieht, der durch Aufnahme einer geringen Menge von Eisenoxyd schmilzt und so den Stahl vor der direkten Berührung der Luft schützt.

§ 854. Der Cämentstahl wird erhalten, indem Stabeisen in dünnen Stäben lange Zeit bei hoher Temperatur mit Kohle in Berührung ist, ohne daß aber das Metall zum Schmelzen kommt. Anfangs nimmt das Stabeisen den Kohlenstoff nur an seiner äußersten Oberfläche auf, dann dringt der Kohlenstoff aber auch ins Innere des Metalls ein, und nach und nach verbindet sich das Eisen Schicht für Schicht damit. Es leuchtet ein, daß durch die Cämentation kein gleichartig zusammengesetzter Stahl erhalten werden kann. Die äußeren Lagen sind schon längst gestählt, wenn der Kern noch reines Stabeisen ist; jene sind in harten Stahl verwandelt, wenn dieser eben anfängt in weichen Stahl überzugehn; die äußeren Theile nähern sich endlich dem Roheisen in seiner Zusammensetzung, wenn die mittleren Theile in harten Stahl verwandelt sind. Die Cämentation geschieht in großen rechteckigen Kasten C (Fig. 492)

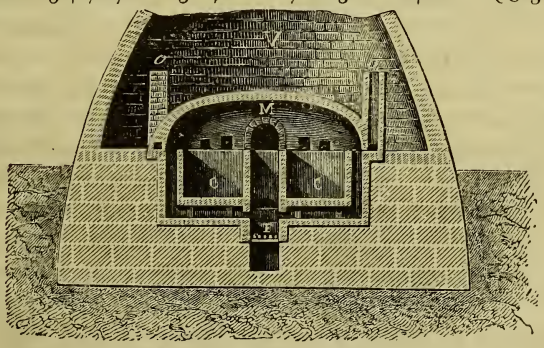


Fig. 492

aus feuerfesten Backsteinen im Gewölbeofen M aufgeführt, der Heizraum ist in F, Flamme und Rauch entweichen durch die

kleinen Abzugskanäle o o in den großen Kamin V. Die Kasten ruhen auf kleinen Backsteinbrücken, die nicht sehr weit von einander liegen und eine Art von Canälen bilden, durch die die Flamme um die Kasten circulirt. Die Cämentationskasten haben 2,5—5^{m} Länge und 0,7—0,9^{m} Breite und Höhe. Auf dem Roste wird mit Holz oder Steinkohle gebrannt.

Das Cämentpulver besteht aus Kohle von hartem Holz, deren Pulver oft mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Asche und etwas Kochsalz gemengt wird. Welche Wirkung die beiden letzten Substanzen dabei haben ist noch nicht erklärt. Auf den Boden des Cämentkastens kommt eine 5 Centimeter dicke Schicht von Cämentpulver, das stark eingedrückt wird. Nun werden die Eisenstäbe auf die hohe Kante gestellt, so eingelegt, daß etwa 1 Centimeter Spielraum zwischen ihnen bleibt; sie müssen wenigstens um so viel kürzer sein als der Kasten, daß sie sich in der Hitze frei ausdehnen können. Ihr Durchschnitt ist ein Rechteck von 30—50^{mm} Länge und etwa 10^{mm} Höhe. Zwischen und über die Stäbe wird nun Cämentpulver eingedrückt, so daß es die Stäbe 15—20^{mm} hoch deckt. Hierauf kommen wieder Eisenstäbe, und so fährt man fort bis ein Kasten bis zu 15 Centimeter unter den Rand gefüllt ist. Man schließt den Kasten dann luftdicht durch feuerfeste Backsteine, oder besser durch eine Lage von Quarzsand. Die beiden Kasten eines Ofens enthalten 10000—20000 Kilogr. Eisen, je nachdem sie groß sind.

Jeder Kasten hat mehrere Oeffnungen, welche den Arbeitslöchern in der äußeren Ofenmauer entsprechen; man kann durch diese Oeffnungen einige Stäbe herausziehn und aus ihrem Ansehn über den Gang der Arbeit und das Ende derselben urtheilen. Nach 24stündigem Feuern hat der Ofen den erforderlichen Hitzgrad erreicht, den man nun 7—8 Tage unterhält. Die günstigste Cämentationshitze erreicht beinahe den Schmelzpunkt des Kupfers. Bei noch höherer Temperatur geht die Cämentation zwar rascher vorwärts, aber der erhaltene Stahl fällt dann bedeutend ungleichartiger aus. Wenn die Cämentation vollendet ist, so läßt man den Ofen ein paar Tage lang erkalten, worauf er ausgeräumt wird. Die cämentirten Stäbe zeigen eine

kleinblasige Oberfläche, weshalb man diesen Stahl Blasenstahl nennt. Er muß nun entweder durch Gerben oder durch Schmelzen in eine gleichartige Masse verwandelt werden. 100 Kil. Rohstahl fordern 75 Kil. Steinkohle zu ihrer Darstellung.

Um den Cämentstahl zu raffiniren, verfährt man wie beim Schmelzstahl. Man bildet Packete aus mehreren cämentirten Stäben, die man so zusammenlegt, daß immer ein harter und ein weicher Stab aneinander liegen. Man erhitzt diese Packete in einem Gebläseofen, der mit Steinkohle erhitzt wird; sie werden wieder zu Stäben ausgeschmiedet oder ausgewalzt, gehärtet und nochmals in Stücke zerbrochen, die wieder zu Packeten sortirt und von neuem ausgeschmiedet werden. Je nach der Art des Stahls, die man zu erhalten wünscht, muß dies Gerben mehr oder weniger oft wiederholt werden. Bei jedem Gerben wird der Stahl weicher, weil er bei jedem Erhitzen einen Theil seines Kohlenstoffs verliert.

§ 855. Bisweilen cämentirt man auch Gegenstände, die aus weichem Eisen oder aus weicherem Stahl verfertigt sind, um ihnen eine härtere Oberfläche zu geben. Diese Arbeit der Oberflächenhärtung nennt man das Einsetzen (trempe au paquet). Die Stücke werden mit Cämentpulver in Kisten von Schwarzblech geschichtet und stark erhitzt, was man fortsetzt, bis die Cämentation den gewünschten Grad erreicht hat. Einige Drahtstücke sind so mit eingepackt, daß man sie leicht als Proben des Fortschrittes der Cämentation herausziehen kann. Behufs der Härtung werden die Stücke in kaltem Wasser abgelöscht. Man muß oft zum Einsetzen schreiten bei Stahlwaaren, deren Oberfläche man weich machen — adouciren oder tempern — mußte, um sie besser mit scharfen und spitzen Werkzeugen bearbeiten zu können. Um Stahl oberflächlich zu adouciren erhitzt man ihn längere oder kürzere Zeit zwischen recht fest gepackter Eisenfeile und läßt dann langsam erkalten.

§ 856. Ganz gleichartig wird der Stahl erst durchs Schmelzen. Dies geschieht in feuerfesten irdenen Tiegeln in einem Windofen. Dieser Ofen besteht aus dem kleinen rechteckigen Schachte A (Fig. 493), von 0,9 Meter Tiefe; er hat im Quer-

schnitte 0,5m Länge und 0,4m Breite. Er wird innen mit quarzigem und sehr schwer schmelzbarem Sandsteine bekleidet. Durch den horizontalen Canal B ist er mit dem Kamin C verbunden. Ein Schieber r im letzteren gestattet Regulirung des Luftzuges. Oben ist der Heerd offen, um Tiegel und Brennstoff hineinbringen zu können. Die Oeffnung wird dann durch einen Sandsteindeckel mn oder durch einen feuerfesten Backstein, der in einen eisernen Rahmen gespannt ist, verschlossen. Meistens legt man mehrere Schmelzöfen neben einander an; ihre Schornsteine liegen dann in derselben Mauerung.

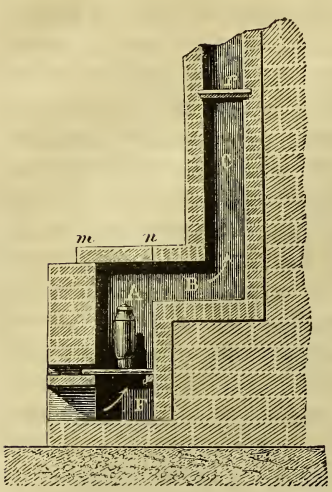


Fig. 493.

Der Thon zu den Tiegeln muß sehr feuerfest sein, Fig. 494 zeigt einen Vertikalschnitt des Tiegels. Man umgiebt den leeren Tiegel im Heerde mit glühenden Steinkohlen und schüttet dann Cokes nach. Wenn so die Heerdwände, der Tiegel und Schornstein erwärmt sind, so füllt man 15 Kil. cämentirten Stahl in Stücken in den Tiegel, den man mit dem Deckel A zudeckt, worauf man rasch die Hitze steigert. Zur Schmelzung des Stahls sind meistens 4 Stunden erforderlich. Man gießt den Stahl dann in eine Stabform aus Gußeisen, und setzt sogleich eine neue Portion ein, sie schmilzt schon in 3 Stunden. Wenn der Tiegel noch zur dritten Schmelzung gedient hat, so ist er unbrauchbar.

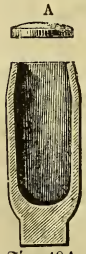


Fig. 494.

In Ostindien stellt man seit langer Zeit einen vorzüglichen Gußstahl dar, bekannt unter dem Namen Wootz. Man bereitet ihn in kleinen Portionen von höchstens 1—2 Kilogr., indem man Eisen bei sehr hoher Temperatur mit gewissen Pflanzen erhitzt, deren Kohle das Eisen in Stahl verwandelt.

Durch Zusammenschmelzen des Stahls mit sehr kleinen Quantitäten von gewissen Metallen, wie Silber und Platin, erhält man Stahl von ausgezeichneter Härte.

§ 857. Erhitzt man Stahl sehr stark und läßt man ihn dann langsam erkalten, so wird er ebenso weich als Stabeisen und läßt sich mit der Feile und auf der Drehbank mit derselben Leichtigkeit bearbeiten. Erhitzt man ihn aber zum Rothglühen und taucht man ihn dann in eine kalte Flüssigkeit, so wird er sehr hart und spröde. Man nennt den Stahl dann *gehärtet*. Wird er nochmals zum Rothglühen erhitzt und langsam erkalten gelassen, so erlangt er seine frühere Geschmeidigkeit wieder. Der gehärtete Stahl hat eine etwas geringere Dichtigkeit als der ausgeglühte Stahl.

Man bearbeitet die Stahlwaaren nach dem Ausglühen mit dem Hammer, mit dem Meißel und auf der Drehbank, darauf ertheilt man ihnen durch das Härten die gehörige Härte. Gewöhnlich erlangen sie dadurch eine zu große Härte und besonders zu große Sprödigkeit. Man muß ihnen deshalb durch ein theilweises Ausglühen, das Anlassen, wiederum die richtige Beschaffenheit geben. Es erfordert nun von Seiten des Arbeiters große Geschicklichkeit, den Punkt richtig zu erkennen, wo dies Ausglühen oder Anlassen den richtigen Grad erreicht hat. Bei dieser Beurtheilung läßt man sich von den oft sehr ausgezeichneten Farben leiten, welche der Stahl an seiner Oberfläche beim Anlassen zeigt und deren Eintreten ziemlich genau bestimmten Temperaturen entspricht. Diese Farben entstehen durch dünne Häutchen von Oxyd, die je nach ihrer Dicke verschiedene Farben reflectiren. Kurz, die Ursache dieser Farben ist dieselbe, welche die schönen Farben der Seifenblasen hervorbringt.

Gehärteter Stahl färbt sich beim Anlassen bis auf 220° strohgelb.

240 goldgelb.
255 braun.
265 purpurroth.
285 hellblau.
295 indigblau.
315 tiefdunkelbl.

Die Beschaffenheit des Stahls und die Art des Gegenstandes erfordert dann ein Anlassen, bald bis zu dieser, bald bis zu jener Farbe.

Viele schneidende Instrumente werden auf die Weise verfertigt, daß man Stahlstäbe mit Stäben aus weichem Eisen zusammenschmiedet. Die daraus erhaltenen Instrumente sind zwar nicht so brüchig als reiner Stahl, aber auch nicht so hart. Auch Gewehrläufe werden meistens aus solchem Gemenge gearbeitet.

Aetzt man die Oberfläche eines nicht gleichartigen Stahls mit einer schwachen Säure, so tritt das ungleichartige Gefüge der Masse klar hervor, oft in Form gefälliger Zeichnung, verschieden je nach der Bearbeitung des Stahls. Man nennt diesen Stahl damascirt. Auch durch einen sehr geringen Zusatz anderer Metalle, die dann unregelmäßig in dessen Masse zerstreut sind, erhält man einen schönen damascirten Stahl.

Das Probiren der Eisenerze.

§ 858. Die Reichhaltigkeit eines Eisenerzes läßt sich sowohl auf trocknem als auf nassem Wege bestimmen. Das Verfahren auf trocknem Wege ist eine Nachahmung des Hohofen-Betriebs; man erhält dann, wie beim letzteren, Roheisen und Schlacken; es bietet den Vortheil dar, daß man aus dem erhaltenen Roheisen gleich auf die Beschaffenheit des Roheisens schließen darf, was man aus dem Erze im Hohofen erblasen wird. Vor dieser Probe auf trocknem Wege pflegt man das Erz einigen Proben auf nassem Wege zu unterwerfen, die sowohl über seine Beschaffenheit noch bestimmteren Aufschluß geben, als auch die zum guten Fluß erforderliche Menge von Kalkstein.

Wir wollen die zu probirenden Eisenerze in vier Klassen theilen: 1) Erze, die das Eisen als Oxydhydrat enthalten; 2) Erze, die wasserfreies Oxyd enthalten; 3) Magneteisenerze; 4) Spateisensteine, d. h. Erze, die das Eisen als kohlensaures Oxydul enthalten.

1) Die Eisenoxydhydraterze, welche in Frankreich das häufigste Eisenerz bilden, lassen sich auf folgende Weise vollständig probiren:

Man erhitzt 10 Gr. Erz im Platintiegel zum Rothglühen. Es sei p das Gewicht des geglühten Erzes, so ist also (10—p) das Gewicht des Glühverlustes, der in Wasser und Kohlensäure besteht.

Außerdem behandelt man 10 Gr. feingepulvertes Erz mit sehr verdünnter Salpetersäure; diese löst nur kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia auf. (Sollten diese gar nicht im Erz enthalten sein, so würde sich dieses gleich dadurch zu erkennen geben, daß das Erz beim Uebergießen mit der Säure gar nicht aufbraust.) Sobald bei hinlänglichem Zusatz von Säure kein Brausen mehr statt findet, so wird der Rückstand filtrirt, ausgewaschen und im Platintiegel ausgeglüht. Gesetzt es sei p' das Gewicht dieses Rückstandes, so ist (10—p') das Gesammtgewicht des Wassers, der Kohlensäure und der kohlensauren Erde im Erze; folglich ist (p—p') das Gewicht der kohlensauren Erden.

Endlich löst man noch 10 Gr. gepulvertes Erz in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, wobei man alles zusammen so lange kochen läßt, bis der Rückstand völlig entfärbt ist. Quarz und Thon bleiben dabei zurück: diese werden abfiltrirt, abgewaschen, geglüht und gewogen. Wenn deren Gewicht p'' ist, so ergiebt sich folgende Zusammensetzung für das Erz:

Wasser und Kohlensäure . . . . . (10—p)
Kohlensaurer Kalk (mit Magnesia) . (p—p')
Quarz und Thon . . . . . p''
Eisenoxyd mit Manganoxyd (aus dem Verluste) . . . . . 10—(10—p)—(p—p')—p''=(p'—p'').

Wenn das Erz nur sehr wenig Mangan enthält, was sich durch die ochergelbe Farbe des Erzpulvers leicht erkennen läßt, (da schon ein kleiner Mangangehalt dem Pulver eine braune Farbe ertheilt), so darf man das wohl vernachlässigen und

$(p' - p'')$ als das Gewicht des wasserfreien Oxydes betrachten, wonach der Metallgehalt an Eisen im Erze $\frac{350}{500}(p' - p'')^{gr}$ beträgt.

Man kann nun die Probe auf trocknem Wege leicht auf die passendste Weise einrichten. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich das Roheisen am besten abscheidet und eine gut geschmolzene und fast eisenfreie Schlacke erhalten wird, wenn Thon und kohlensaurer Kalk in solchem Verhältnisse zusammentreffen, daß der Kalkstein $\frac{2}{3}$ vom Thon beträgt. Man nimmt also 10 Gr. gepulvertes Erz und setzt dann die erforderliche Menge von Kreide oder Kaolin zu, um kohlensauren Kalk oder Thon im gehörigen Verhältniß beisammen zu haben. Die im Achatmörser sorgfältig gemengte Masse wird in die Höhlung abc eines Kohlentiegels*) (Fig. 495) gebracht. Man stampft das Erz mit einem runden Glasstabe in das Loch bis m ein und füllt dann den Tiegel mit Kohlenpulver. Der Deckel wird auf ein paar Stücke von feuerfesten Backsteinen gestellt und mit etwas Thon darauf befestigt. Man erhitzt dann den Tiegel entweder in einem guten Windofen oder in einem Essenfeuer. Fig. 496 giebt ein Bild der Einrichtung eines Windofens, der sich zum Eisenprobiren sehr gut eignet; er ist dem zum Stahlschmelzen dienenden Ofen (§ 856) ähnlich, nur von kleineren Dimensionen. In demselben lassen sich 4 Tiegel

Fig. 495.

*) Bei der Anfertigung der Kohlentiegel ist folgendes zu beobachten: Man mengt gesiebtes Kohlenpulver mit Wasser zum Teige an, den man mit einem hölzernen Stempel fest einstampft in einen feuerfesten Tiegel. Man trägt die Kohlenlage im Tiegel aber in mehreren Schichten auf; wenn die erste getrocknet ist, so ritzt man ihre Oberfläche vorher mit einem Messer uneben, ehe man die zweite aufträgt, die sich sonst von der ebenen glatten Fläche beim Erhitzen ablösen und eine Spalte bilden würde, in die sich leicht geschmolzenes Metall hineinziehen könnte.

Wenn so die Kohlenmasse fest eingestampft ist, daß sie bis über den Tiegelrand reicht, so schneidet man dann mit einem Messer die vorstehenden Ränder ab, höhlt die Grube abc (Fig. 495) aus, sucht die Seitenwände der Grube möglichst fest zu stampfen und glättet sie mit einem abgerundeten Glasstabe.

aufstellen. Man erhitzt mit einem Gemenge von Cokes und Holzkohle zu gleichen Theilen. Zur allmähligen Austrocknung der Tiegel feuert man anfangs langsam und allmählig; der Schieber r gestattet Regulirung des Feuers. Während der letzten Viertelstunde steigert man die Hitze möglichst hoch. Die ganze Arbeit dauert ¾ Stunden. Nach dem Erkalten des Tiegels nimmt man den geschmolzenen Knopf mit der Schlacke überzogen heraus, wägt zuerst alles zusammen, dann den von der Schlacke befreiten Metallknopf für sich, und falls sich noch einige Metallkügelchen in der Schlacke eingeschlossen fänden, mit diesen zusammen.

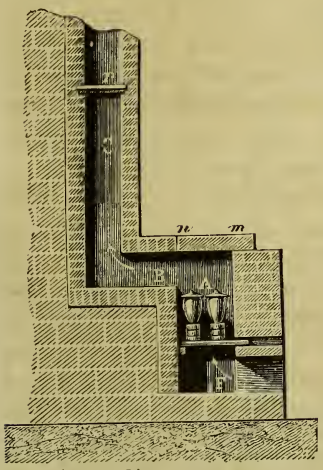


Fig. 496.

Das so erhaltene Eisen ist zwar Roheisen, also kohlehaltig, und man müßte von seinem erhaltenen Gewichte noch einen Abzug für den Kohlengehalt machen, indessen geht hiebei auf der anderen Seite auch stets eine gewisse Menge Eisen als Oxyd mit in die Schlacken, so daß diese Gewichtsmengen sich gegenseitig ziemlich compensiren.

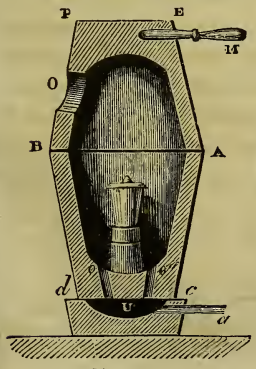


Fig. 497.

Statt des Windofens (Fig. 496) den man nur da findet, wo viele Proben der Art gemacht werden, kann man auch eine gewöhnliche Schmiede benutzen. Man baut sich aus feuerfesten Backsteinen einen Heerd, in dessen Mitte der Tiegel gestellt wird.

Fig. 497 stellt eine kleine tragbare Schmiede vor, die sich mit geringem Kostenaufwand herstellen läßt, und worin sich die Eisenerzproben sehr gut ausführen lassen. Sie wird aus zwei

großen feuerfesten Tiegeln ABcd, ABEF erbaut. Der obere Tiegel der als Deckel dient, ist bei O weit durchbohrt, um dadurch heizen zu können und den Gasen einen Abzug zu gewähren. Der untere Tiegel hat drei Löcher o, o', o''. Er ruht mit seinem Boden auf einer irdenen Schaale U, in welche die Düse eines Gebläses mündet. Der kleine Kohlentiegel steht auf mehreren Untersetzsteinen, worauf man den Tiegel mit etwas Thon festkittet, so daß er sich ziemlich in der Mitte des Heerdes befindet. Man heizt entweder nur mit Holzkohle oder mit einem Gemenge von Cokes und Holzkohlen.

2) Wenn das Eisen im Erze als wasserfreies Eisenoxyd enthalten ist, so löst es sich in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, und man zieht mit Salzsäure den kohlensauren Kalk fast allein aus, so daß man den letzteren auf diese Weise bestimmen kann. Um die Schmelzprobe zu machen, mischt man das Erz mit etwa ⅓ seines Gewichtes leichtflüssiger Schlacke z. B. weißes Glas, dem man noch etwas kohlensauren Kalk zusetzt, um zu verhindern, daß die kieselreiche Schlacke Eisenoxyd zurückhält. Nach der Schmelzung läßt sich schon am Aussehn der Schlacken erkennen, ob der Versuch unter passenden Verhältnissen statt gefunden hat. Falls die Schlacke sich durch ihre dunkelgrüne Farbe als stark eisenhaltig zu erkennen gäbe, so müßte man die Probe von neuem anfangen und dabei entweder mehr Kalk oder weniger Gas als vorher zusetzen.

3) Das Magneteisen ist selbst in concentrirten Säuren sehr schwer löslich; so daß sich der dem Erz beigemengte Quarz nicht aus dem Rückstande bestimmen läßt. Man schmilzt in diesem Falle das Erz, wie im vorigen Falle direkt mit weißem Glaspulver und kohlensaurem Kalk.

4) Das kohlensaure Eisenoxydul wird durch Rösten in Magneteisen verwandelt. Der Gewichtsverlust dieser Erze beim Glühen darf also nicht als aus Wasser und Kohlensäure bestehend betrachtet werden, da ein Theil der Kohlensäure hiebei zersetzt wird, nämlich Sauerstoff an das Oxydul abgiebt, so daß Kohlenoxydgas entweicht. Versucht man mit schwacher Salpetersäure den Kalk auszuziehen, so wird dabei auch etwas

Eisen aufgelöst. Das Erz wird deshalb gleich in heißer concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei man etwas Salpetersäure zusetzt, um das Oxydul in Oxyd zu verwandeln. Man verdampft bei gelinder Wärme zur Trockne, bis die überschüssig zugesetzte Säure fast vollständig verjagt ist und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Der Rückstand ist Quarz und Thon. Aus der Lösung bestimmt man Eisenoxyd, Manganoxydul und Kalkerde nach dem oben (§ 803) beschriebenen Verfahren.

§ 859. Sehr genau und sehr schnell kann auf nassem Wege der Gehalt eines Erzes an Eisen auf folgende Weise bestimmt werden, wenn sich das Eisen daraus leicht durch Salzsäure ausziehen läßt: Man kocht 3 Gr. feingepulvertes Erz mit Chlorwasserstoffsäure bis der Rückstand farblos ist; durch langsames Verdampfen zur Trockne wird der Ueberschuß an Säure verdampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Das in Wasser unlösliche Gestein, Quarz und Thon, wird filtrirt und, nach dem Auswaschen und Glühen, gewogen. Das aufgelöste Eisenchlorid wird durch Erhitzen mit schwefligsaurem Natron zu Eisenchlorür reducirt, worauf man eine titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali zusetzt, bis die Lösung eine bleibende rothe Färbung annimmt. Aus dem Volum der hiezu erforderlichen Lösung des übermangansauren Kali ergiebt sich die Menge des Eisens in den 3 Gr. des Erzes. Das nähere Verfahren hiebei ist schon oben (§ 804) genauer angegeben.

Läßt sich aber aus dem Erze das Eisen durch Chlorwasserstoffsäure nicht ausziehen, wie z. B. wenn es Eisenglanz, Rotheisenstein oder Magneteisenstein ist, so muß man es zuerst im Platintiegel mit seinem 3—4fachen Gewichte von kohlensaurem Natron oder von doppelt schwefelsaurem Kali zum Rothglühen erhitzen; darauf kann man das Eisen in Chlorwasserstoffsäure auflösen.

Analyse von Roheisen und Stahl.

§ 860. Roheisen und Stahl bestehen zwar im Wesentlichen nur aus Eisen und Kohlenstoff; außerdem enthält das Roheisen

aber häufig noch etwas Kiesel, Schwefel, Phosphor und Mangan, von deren Bestimmung wir zunächst zu reden haben.

Bestimmung des Kohlenstoffs.

§ 861. Das graue Roheisen läßt sich leicht feilen mit einer stark gehärteten Feile. Weißes Roheisen und Feinmetall besitzen aber eine so große Härte, daß sie von der Feile nicht angegriffen werden. Sie lassen sich aber in einem Stahlmörser (Fig. 498) pulvern. Er besteht aus Gußstahl. In die Schale a b c d paßt genau der Cylinder e f g h. Ein Stahlstempel P bewegt sich gut schließend im Cylinder. Man bringt in den Cylinder ein paar kleine Stücke Roheisen, setzt den Stempel P ein, stellt das Ganze auf einen Ambos und schlägt dann mit einem Hammer auf den Stempelknopf. Das zerstoßene Eisen wird gesiebt und der gröbere Rückstand wieder im Mörser gepulvert. So erhält man das Roheisen hinlänglich fein, entweder gefeilt oder gepulvert, für die folgenden Operationen.

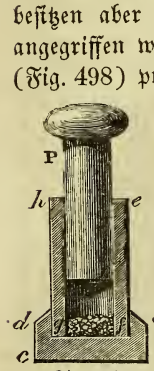


Fig. 498.

Man mengt 5 Gr. gepulvertes Roheisen mit 100—120 Gr. chromsaurem Bleioxyd; ¼ des Gemenges legt man bei Seite, die übrigen ¾ mengt man innig mit 5 Gr. chlorsaurem Kali, füllt das Gemenge in ein Glasrohr, welches an einem Ende geschlossen ist, ähnlich wie bei der Elementaranalyse organischer Körper durch Verbrennung von Kupferoxyd, und füllt zuletzt auch das zurückgelegte ¼ des Gemenges oben auf. Das Rohr wird auf einen eisernen Rost gelegt; das offne Ende wird mit einem Chorcalciumrohr verbunden oder auch mit einem Röhrchen voll Bimstein in Schwefelsäure getränkt, um alles Wassergas zurückzuhalten, woran sich dann ein Kugelapperat mit starker Kalilauge anschließt. Fig. 264 zeigt eine solche Anordnung.

Zuerst wird der vordere Theil des Rohrs erhitzt, wo sich kein chlorsaures Kali befindet, darauf allmählig der hintere Theil des Rohrs. Die Verbrennung des Roheisens erfolgt theils

durch den Sauerstoff des chromsauren Bleioxydes, theils durch den, welchen das chlorsaure Kali entwickelt. Es bildet sich Kohlensäure, die im Kaliapparate absorbirt wird Allmählig umgiebt man das Rohr stets weiter nach hinten zu mit Kohlen, bis es vollständig glüht. Dabei streicht stets überschüssiges Sauerstoffgas durch den Apparat; man erlangt jedoch leicht die Geschicklichkeit, zu vermeiden, daß es Kalilauge aus dem Apparate herausschleudert. In das hintere Ende des Rohrs bringt man zweckmäßig ein wenig chromsaures Bleioxyd mit etwas chlorsaurem Kali; das Sauerstoffgas, was sich aus diesem zuletzt erhitzten Gemenge entwickelt, treibt alles noch im Rohr befindliche Kohlensäuregas in den Kugelapparat. Die Gewichtszunahme dieses letzteren ergiebt leicht den Kohlengehalt des Roheisens. Wenn das Roheisen Schwefel enthält, so bleibt dieser im Verbrennungsrohr als schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Beim Einfüllen des Gemenges in das Verbrennungsrohr hat man wohl zu beachten, daß ein hinlänglich weiter Kanal in demselben frei bleibt; sonst würde das chromsaure Bleioxyd beim Schmelzen und Aufblähen leicht das Rohr verstopfen und eine Explosion veranlassen können.

Auf dieselbe Weise läßt sich natürlich der Kohlenstoff im Stahl und Stabeisen bestimmen.

Man kann den Gehalt des Roheisens und des Stahls an Kohlenstoff auch dadurch bestimmen, daß man dieselben auf Chlorsilber wirken läßt. Man schmilzt zu diesem Zwecke 30—40 Gr. Chlorsilber in einer Porcellanschaale und legt darauf ein etwa 5 Gramm schweres Stück Roheisen oder Stahl, was man genau gewogen hat, übergießt dann mit Wasser, dem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt hat. Das Chlorsilber wird nun sehr langsam zersetzt, es bildet sich eine Auflösung von Eisenchlorür und der Kohlenstoff wird frei. Der Proceß dauert lange, oft mehrere Wochen, bevor er vollständig beendet ist. Es bleibt endlich ein schwammiges Skelett von Kohle und Kieselsäure zurück, was man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure kocht, welche die letzten Spuren von Eisen auszieht. Man filtrirt den Niederschlag, wäscht ihn und trocknet ihn scharf

aus oder glüht ihn besser in einem Strom von Wasserstoffgas und wägt ihn. So erhält man das Gesammtgewicht der Kohle und der Kieselerde. Man glüht ihn dann im Platintiegel, nach der Verbrennung der Kohle wägt man die zurückbleibende Kieselsäure und findet so die Menge der Kohle aus dem Glühverluste.

Wendet man statt Chlorsilber eine Auflösung von Kupferchlorid an, so wird das Roheisen rascher aufgelöst; aber es entwickelt sich dabei etwas Kohlenwasserstoffgas, wodurch die Bestimmung des Kohlengehaltes stets etwas zu gering ausfällt.

§ 862. Wie wir oben sahen, kann das Roheisen den Kohlenstoff unter zweierlei Formen enthalten: 1) in wirklicher Verbindung, wie im weißen Roheisen und im Stahl; 2) als Einmengung in Form von einzelnen graphitartigen Blättchen. Es ist aber von höchster Wichtigkeit diese beiden Zustände, worin der Kohlenstoff im Eisen enthalten ist, zu unterscheiden, da sie auf die Beschaffenheit des Roheisens den bedeutendsten Einfluß üben; sie lassen sich auch beide leicht analytisch bestimmen. Wenn man weißes Roheisen oder Stahl in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so entwickelt sich ein sehr stinkendes Wasserstoffgas. Dieses letztere ist nämlich mit einer wesentlichen Menge eines Kohlenwasserstoffgases und mit dem Dampfe von noch nicht hinlänglich bekannten flüssigen Kohlenwasserstoffen gemengt. Aller Kohlenstoff dieses Roheisens verschwindet in Form von diesen flüchtigen Verbindungen und der Rückstand besteht nur aus Kieselsäure, die aus dem Kiesel des Roheisens entstanden ist. Bei der Auflösung des grauen Roheisens in Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich zwar auch ein sehr stinkendes Wasserstoffgas, weil der früher mit dem Eisen wirklich chemisch verbundene Kohlenstoff in Form von gasförmigen oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffgas entweicht; derjenige Kohlenstoff aber, welcher im Roheisen bereits als Graphit abgeschieden war, bleibt bei der Kieselsäure unangegriffen zurück. Diesen abfiltrirten und ausgewaschenen Rückstand trocknet man, wäscht ihn mit ein wenig Aether ab, um etwa die letzten Spuren eines Oeles zu entfernen, und trocknet dann von neuem bei einer über 100° liegenden Temperatur. Der gewogene Rückstand ergiebt das

Gewicht der Kieselsäure und des Graphits. Man erhitzt die Masse im Platintiegel an der Luft, oder noch besser in einem Sauerstoffgasstrome. So verbrennt aller Graphit und nur Kieselsäure bleibt zurück. Von der Gesammtmenge des Kohlenstoffs, welche die Verbrennung ergeben hat, zieht man das unbestimmte Gewicht des Graphits ab, und man erhält das Gewicht des in wirklicher Verbindung im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs.

Bestimmung des Kiesels.

§ 863. Um den Gehalt des Roheisens an Kiesel zu bestimmen, muß es in Chlorwasserstofffäure gelöst werden; dabei wird der Kiesel in Form von gelatinöser Kieselsäure ausgeschieden; um diese unlöslich zu machen, verdampft man die Lösung zur Trockne, löst wieder in Wasser auf, filtrirt den Rückstand, wäscht ihn aus und erhitzt ihn endlich zum Dunkelrothglühen. Aus dem Gewichte der so erhaltenen Kieselsäure wird der Gehalt des Eisens an Kiesel berechnet.

Oft enthält das Roheisen Schlackentheilchen eingemengt. Die Kieselsäure, welche man dann im Rückstande erhält, kann dann nicht blos vom Kiesel des Roheisens, sondern auch von den dem Roheisen eingemengten Schlackentheilchen herrühren. Die Schlacke der Holzkohlen-Hohöfen wird meistens von jener Säure gar nicht angegriffen, dagegen wird die in den Cokes-Hohöfen fallende Schlacke dadurch mehr oder weniger vollständig aufgeschlossen. Wendet man nun verdünnte Chlorwasserstoffsäure an, so löst diese alles Eisen auf, ohne auf die Schlacke merklich einzuwirken. Aus dem zurückbleibenden Gemenge von Kieselsäure mit Schlackentheilchen zieht man jene durch Aetzkali aus und bestimmt so die Menge des Kiesels im Roheisen.

Bestimmung des Schwefels.

§ 864. Man löst das Roheisen in Königswasser auf; dabei verwandelt sich das Eisen in Eisenchlorid und der Schwefel in Schwefelsäure. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung

fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und berechnet aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt den Schwefelgehalt des Eisens.

Bestimmung des Phosphors.

§ 865. Man löst das Roheisen in Königswasser auf, verdampft dann zur Trockne, um die meiste überschüssige Säure zu verjagen und nimmt die Masse in Wasser auf. Der Phosphor befindet sich in der Auflösung als Phosphorsäure; man versetzt dieselbe mit überschüssigem Kaliumsulfhydrat; und digerirt das Ganze bei fast 100° ein Paar Stunden zusammen. Man filtrirt das abgeschiedene Schwefeleisen und Schwefelmangan. Die Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs einige Zeit gekocht. Man wägt nun genau 1 Decigramm reinen blanken Clavierdraht ab, löst ihn in Königswasser und setzt diese Auflösung der Flüssigkeit zu, worin die Phosphorsäure bestimmt werden soll. Man fällt nun durch überschüssiges Ammoniak alles Eisen als Sesquioxydhydrat; dabei fällt aber auch alle Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd mit nieder. Den bei Luftzutritt geglühten Niederschlag wägt man. Aus 0,1 Gr. metallischem Eisen sollte 0,143 Gr. Eisenoxyd erhalten werden, was der Niederschlag mehr wiegt als 0,143 Gr. wird als Phosphorsäure berechnet, woraus sich leicht der Gehalt des Roheisens an Phosphorsäure ergiebt.

Diese Bestimmung läßt sich aber noch auf eine andere Weise ausführen: die filtrirte Lösung des Roheisens in Königswasser wird mit essigsaurem Natron stark versetzt. Es bildet sich Chlornatrium und freie Essigsäure. Das phosphorsaure Eisenoxyd, $Fe^2O^3+PO^5$, ist aber unlöslich in Essigsäure und fällt also nieder. Es wird abfiltrirt, ausgewaschen mit siedendem Wasser und nach dem Glühen gewogen. Man kann den Niederschlag wieder in Chlorwasserstoffsäure lösen, mit etwas schwefligsaurem Natron kochen, um das Eisenchlorid zu Eisenchlorür zu reduciren, worauf man eine titrirte Lösung von

übermangansaurem Kali zusetzt, um die Menge des Eisens zu bestimmen. Danach ergiebt sich einfach die Menge der Phosphorsäure im Niederschlage, und folglich die des Phosphors im Roheisen.

Da man das Gewicht des Niederschlags, $Fe^2O^3+PO^5$, kennt, so braucht man nur aus der gefundenen Menge von Eisen zu berechnen, wie viel Eisenoxyd darin enthalten war, wo sich dann ergiebt wie viel Phosphorsäure er enthielt, und folglich auch, wie viel Phosphor das Eisen enthält.

Bestimmung des Mangans.

§ 866. Der Mangangehalt des Roheisens läßt sich leicht nach den oben (§ 803) beschriebenen Verfahrungsarten bestimmen.

Analyse der Hohofen- und Frischschlacken.

867. Die Hohofenschlacken bestehen hauptsächlich aus Doppelsilicaten von Kalk und Thonerde; oft enthalten sie außerdem Silicate von Eisen und Mangan in geringer Menge. Die verschiedenen Frischschlacken sind dagegen Silicate von Eisen und Mangan, mit denen indessen auch Silicate von Thonerde, Kalk und Kali in geringer Menge verbunden sein können, die dann meistens aus der Asche des Brennstoffs gebildet sind. Die Frischschlacken werden von concentrirter Chlorwasserstoffsäure leicht aufgeschlossen; die meisten Hohofenschlacken aber nicht. Man führt ihre Analyse nach den beim Glase (§ 704) beschriebenen Verfahren bei der Analyse von Silicaten aus. Da die Frischschlacken durch Chlorwasserstoffsäure für sich allein schon aufgeschlossen werden können, so ist es natürlich überflüssig sie mit kohlensaurem Natron zu schmelzen oder in Fluorwasserstoffsäure aufzulösen.

Allgemeine Bemerkungen über die Zusammensetzung von Stabeisen, Roheisen und Stahl.

§ 868. Unter der Härte des Stabeisens versteht man den Widerstand, den es äußeren Eindrücken beim Ritzen, Schneiden, Bohren oder Hämmern entgegensetzt. Eisen aus verschiedenen

Hütten zeigt diese Eigenschaft in sehr verschiedenem Grade. Das Eisen, was leicht vom Hammer einen Eindruck annimmt, ist gewöhnlich biegsam und zähe. Trotz seiner vortrefflichen Beschaffenheit kann es nicht zu allen Zwecken mit Vortheil angewandt werden. Man zieht meistens das Eisen vor, welches zugleich zähe und hart ist. Das beste Eisen ist dasjenige, welches eine große Härte besitzt, ohne brüchig zu sein, d. h. ohne unter dem Hammer leicht Risse und Spalten zu bekommen.

Rothbrüchig nennt man das Stabeisen, welches leicht Risse und Sprünge bekommt, wenn es heiß gehämmert wird. Gewöhnlich ist es ein geringer Schwefelgehalt, welcher das Eisen rothbrüchig macht; schon $\frac{1}{10000}$ Schwefel im Eisen vermag dies zu bewirken.

Kaltbrüchig nennt man dagegen das Stabeisen, was in der Kälte leicht unter dem Hammer zerspringt. Der Phosphor ist es, welcher, wenn er über 0,5% im Eisen beträgt, diese üble Eigenschaft hervorbringt. Geringere Mengen von Phosphor machen das Metall nur härter, ohne übrigens auf seine gute Beschaffenheit nachtheilig einzuwirken.

Der Gehalt an Kohlenstoff im Stabeisen kann bis zu 0,25% steigen, ohne daß das Eisen die charakteristische Eigenschaft des Stahls bekommt beim Härten bedeutende Härte zu erlangen. Bei 0,6% Kohlenstoff geht das Stabeisen in hartes Eisen (Stahleisen) über; es giebt nach dem Härten am Quarz Feuer. Uebrigens ist die Kohlenstoffmenge, welche das weiche Eisen in hartes Eisen verwandelt, je nach der Reinheit dieses Metalles sehr verschieden; es ist um so mehr Kohle erforderlich, je reiner das Eisen sonst ist; enthält aber das Metall etwas Schwefel und Phosphor, so kann schon viel weniger Kohle das Eisen hart machen.

Der Gerbstahl, welcher für schneidende Instrumente sowohl die gehörige Härte als auch Festigkeit darbietet, enthält 1,0—1,5% Kohlenstoff. Bei stärkerem Gehalt an Kohlenstoff erlangt der Stahl noch größere Härte, aber er verliert an Zähigkeit und vorzüglich an Schweißbarkeit. Stahl mit 1,75% Kohlenstoff läßt sich bei keiner Temperatur mehr schweißen.

Eisen, mit 2% Kohlenstoff verbunden, läßt sich unter dem Hammer nicht mehr schmieden. Man kann diese Eigenschaft als Unterscheidungsmittel zwischen Stahl und Roheisen betrachten; so daß also alles Eisen, was mehr als 1,9% Kohlenstoff enthält, nicht mehr zum Stahl, sondern zum Roheisen gehört.

Der Gußstahl, welcher 1,9—2% Kohlenstoff enthält, läßt sich nicht mehr schmieden, aber es scheidet sich aus ihm selbst beim langsamsten Erkalten niemals Graphit aus. Erst wenn wenigstens 2,5% Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden sind, scheidet sich beim langsamen Erkalten Graphit aus. Die Beschaffenheit des Roheisens hängt nicht sowohl von der Gesammtmenge des darin enthaltenen Kohlenstoffs ab, als vielmehr von derjenigen Menge desselben, welche darin innig mit dem Eisen verbunden ist. Das graue Roheisen enthält oft nur 2—2,5% Kohle in inniger Verbindung, die übrige Kohlenmenge findet sich in der ganzen Masse in Form kleiner graphitartiger Blättchen zerstreut. Graues Roheisen schmilzt erst bei höherer Temperatur als weißes, und geht plötzlich aus dem flüssigen Zustande in den festen über; während das geschmolzene weiße Roheisen vor dem völligen Erstarren breiartig wird. Wahrscheinlich liegt hierin der Grund davon, daß sich weißes Roheisen leichter frischen läßt als graues Roheisen von gleich großem Kohlengehalte. Man sucht eben deshalb, wenn es die Reinheit des Erzes und des Brennmaterials gestattet, zum Frischen weißes Roheisen zu erhalten; bei unreinem Erz und Brennmaterial ist man freilich genöthigt die Temperatur des Hohofens viel höher zu halten, wo sich dann graues Roheisen erzeugt, falls man dasselbe nicht, so wie es aus dem Ofen kommt, plötzlich abkühlt.

Durch plötzliches Erkalten verwandelt sich graues Roheisen in weißes, und umgekehrt wird weißes Roheisen durch sehr starkes Erhitzen und langsame Abkühlung in graues verwandelt.

Chrom.

Aequivalent: Cr = 328,0

§ 869. Das Chrom erhält man in Verbindung mit etwas Kohlenstoff, wenn man Chromsesquioxyd, mit 15—20% Kohlenpulver innig gemengt, in einem Kohlentiegel im Gebläsefeuer erhitzt. Das kohlehaltige Metall bildet dann einen festen aber porösen und nicht geflossenen Klumpen. Diese Metallmasse wird im Stahlmörser fein gepulvert, mit ein paar Procent grünem Chromoxyd innig gemengt und fest in einen Porcellantiegel eingestampft; dieser wird mit seinem Deckel in einen mit Kohle ausgeschlagenen Thontiegel gesetzt und so im Gebläsefeuer möglichst stark erhitzt. Die vorher mit dem Metall verbundene Kohle wird durch den Sauerstoff des beigemengten Oxydes verbrannt und man erhält ein reineres Metall als eine gesinterte Masse. Es ist spröde; es kann aber polirt werden und nimmt dann einen schönen Metallglanz an. Es ist sehr hart und ritzt das Glas leicht. Seine Dichtigkeit ist ungefähr 6,0. An trockner Luft oxydirt es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber leicht beim Dunkelrothglühen. In Chlorwasserstoff- und in verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffgasentwickelung auf.

Reines metallisches Chrom läßt sich in Form eines dunkelgrauen Pulvers erhalten, wenn man das violette Chromchlorid durch Kalium zersetzt. In dieser Form ist das Metall aber sehr leicht oxydirbar; beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich schon vor dem Dunkelrothglühen und verbrennt zu grünem Oxyde.

Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff.

§ 870 Chrom und Sauerstoff bilden mit einander folgende Verbindungen:

1) Chromoxydul, CrO, isomorph mit Eisenoxydul FeO.

2) Chromsesquioxyd Cr^2O^3, isomorph mit Thonerde, Al^2O^3, und Eisenoxyd, Fe^2O^3;

3) Chromoxydoxydul, Cr^3O^4, entsprechend dem Magneteisen Fe^3O^4; so wie dieses aber richtiger $FeO+Fe^2O^3$ bezeichnet wird, so ist auch für das Chromoxydul die richtige Formel $CrO+Cr^2O^3$;

4) Chromsäure, CrO^3, entsprechend der Eisensäure, FeO^3 und der Mangansäure MnO^3;

5) Chromsuperoxyd CrO^2, welches aber richtiger als chromsaures Chromoxydul, $CrO+CrO^3$, zu betrachten ist.

6) Ueberchromsäure, Cr^2O^7, entsprechend der Uebermangansäure, Mn^2O^7.

Chromoxydul, CrO.

§ 871. Das Chromoxydul wird erhalten durch Fällung des blauen Chromchlorürs mit Kali. Es fällt dann dunkelbraunes Oxydulhydrat nieder, welches aber so große Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, daß es sogleich das Wasser zersetzt, so wie es in Freiheit gesetzt ist; es entweicht Wasserstoffgas und man erhält ein braunes Pulver, das Hydrat des Oxydoxyduls, Cr^3O^4, dessen rationelle Formel, entsprechend dem Magneteisen, $CrO+Cr^2O^3$, ist. Bei 100° erfolgt diese Oxydation des Oxyduls sehr rasch. Wird das Hydrat dieses Oxydes, $CrO+Cr^2O^3$, in einem verschlossenen Glasrohr erhitzt, so zerfällt es in Wasserstoffgas und grünes Chromoxyd.

Die Zusammensetzung des Chromoxyduls hat zwar nicht direkt bestimmt werden können, nach der Analyse des Chromchlorürs ist die Zusammensetzung des Oxyduls folgende:

1 Aeq.	Chrom	328,0	76,64
1 „	Sauerstoff	100,0	23,36
1 „	Chromoxydul	428,0	100,00

Chromsesquioxyd, Cr^2O^3.

§ 872. Das Chromsesquioxyd, gewöhnlich nur Chromoxyd genannt, kann auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden:

1) Durch Erhitzung von chromsaurem Queckſilberoxydul, $Hg^2O + CrO^3$; es entwickelt ſich dabei Sauerſtoff, Queckſilber deſtillirt und Chromoxyd bleibt als grünes Pulver zurück:

$$2\,(Hg^2O + CrO^3) = Cr^2O^3 + 4\,Hg + 5\,O.$$

2) Man erhitzt in einem Tiegel ein Gemenge von

1 Th. ſaurem chromſauren Kali,
1½ Th. Salmiak,
1 kohlenſaurem Kali.

Dabei entſteht Chlorkalium und Chromoxyd, während ſich der bei Zerſetzung der Chromſäure freiwerdende Sauerſtoff mit dem Waſſerſtoff des Ammoniaks zu Waſſer verbindet, welches nebſt kohlenſaurem Ammoniak und Stickgas entweicht:

$$(KO + 2CrO^3) + (KO + CO^2) + 2\,NH^4Cl = 2\,KCl + Cr^2O^3 + 4\,HO + N + (NH^4O + CO^2).$$

Aus der geſchmolzenen Maſſe wird mit Waſſer das Chlorkalium ausgezogen, wo dann das Chromoxyd zurückbleibt.

3) Man erhitzt bei mäßigem Feuer in einem thönernen Tiegel oder in einer Retorte 2 Th. ſaures chromſaures Kali mit 1 Th. Schwefel. Dieſer letztere bildet, mit der Hälfte des Sauerſtoffs der Chromſäure, Schwefelſäure, die ſich mit dem Kali verbindet:

$$(KO + 2\,CrO^3) + S = Cr^2O^3 + (KO + SO^3).$$

Man muß hiebei indeſſen überſchüſſigen Schwefel anwenden, weil ſich ein Theil deſſelben verflüchtigt, ohne auf das chromſaure Salz zu wirken. Den Rückſtand wäſcht man mit Waſſer aus; den Schwefel der etwa noch mit dem Oxyde gemengt zurückbleibt verjagt man durch Glühen bei Luftzutritt.

4) Durch Glühen von ſaurem chromſauren Kali in einem Kohlentiegel erhält man kohlenſaures Kali und Chromoxyd, was ſich leicht auswaſchen läßt:

$$2\,(KO + 2\,CrO^3) + 3C = 2\,(KO + CO^2) + CO^2 + 2Cr^2O^3.$$

5) Man erhitzt ſaures chromſaures Kali zum Weißglühen;

dabei wird die Hälfte der Chromsäure in Sauerstoff und Chromoxyd zerlegt; das dabei entstandene neutrale chromsaure Kali wird durch Wasser ausgezogen:

$$2(KO+2CrO^3)=Cr^2O^3+3O+2(KO+CrO^3).$$

In diesem Falle erhält man das Chromoxyd in grünen krystallinischen Blättchen.

6) Man erhitzt chromsaures Kali in einem Strom von Chlorgas zum Rothglühen; es bildet sich Chlorkalium und die Chromsäure zerfällt in Chromoxyd und Sauerstoff:

$$2(KO+CrO^3)+2Cl=2KCl+Cr^2O^3+3O.$$

So erhält man das Chromoxyd in grünen krystallinischen Blättchen.

7) Man erhält es endlich in kleinen rhomboëdrischen Krystallen isomorph mit der natürlich krystallisirten Thonerde, dem Corund, wenn man die Dämpfe der später näher zu beschreibenden Chlorochromsäure, $CrClO^2$, durch ein zum Glühen erhitztes Glasrohr leitet:

$$2CrClO^2=Cr^2O^3+2Cl+O.$$

Die Krystalle, welche sich auf den Wänden des Rohrs absetzen, erreichen oft eine Größe von 1—2 Millimeter. Sie sind sehr glänzend und von so dunkelgrüner Farbe, daß sie fast schwarz erscheinen. Sie sind eben so hart wie Corund und ritzen das Glas leicht. Ihre Dichte ist 5,21.

Durch Erhitzen für sich läßt sich das Chromoxyd nicht zerlegen. Durch Wasserstoffgas wird es auch bei der höchsten Temperatur unserer Oefen nicht reducirt. Von Kohle wird es im Gebläsefeuer reducirt, aber nur da, wo es mit Kohle in Berührung ist und es muß deßhalb die Kohle mit dem Oxyde innig gemischt werden. Durch Erhitzen im Schwefelgase wird es selbst bei Weißglühhitze nicht verändert; dagegen wird es durch Glühen im Dampfe von Kohlensulfid zersetzt und in Schwefelchrom verwandelt.

Glasflüsse werden durch Chromoxyd grün gefärbt.

Nach starkem Glühen löst sich das Chromoxyd selbst in concentrirten Säuren nur höchst schwierig auf. Um die Chrom-

oxydsalze darzustellen, muß man das frischgefüllte Oxydhydrat in den Säuren auflösen.

Das Hydrat des Chromsesquioxydes erhält man durch Fällung des Chromchlorids, Cr^2Cl^3, mit Ammoniak; es bildet einen graublauen, gelatinösen Niederschlag, der mit kochendem Wasser ausgewaschen werden muß. Das hiezu nöthige Chromchlorid, Cr^2Cl^3, erhält man durch Zersetzung von doppelt chromsaurem Kali mittelst schwefliger Säure bei Gegenwart von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Wenn man in eine heiße und concentrirte Auflösung von doppelt chromsaurem Kali, die mit Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, schweflige Säure leitet, so geht die orangegelbe Farbe der Lösung durch braun in ein schönes Smaragdgrün über. Wenn die Lösung stark nach schwefliger Säure riecht, selbst noch nach mehrstündigem Stehn in einer verschlossenen Flasche, so hat die Zersetzung vollständig statt gefunden.

Das Chromoxydhydrat löst sich leicht in Säuren auf; auch das Oxyd, was bei Austreibung des Hydratwassers bei möglichst gelinder Hitze zurückbleibt, zeigt noch die Leichtlöslichkeit; erhitzt man dann aber stärker, so tritt noch bevor das Oxyd rothglühend ist, in demselben eine plötzliche Feuererscheinung ein und das Oxyd ist nun fast unlöslich in Säuren geworden.

§ 873. Das Chromsesquioxyd kann sich mit starken Basen verbinden. Eine derartige Verbindung ist das gewöhnliche Chromerz; das Chromoxyd ist darin mit Eisenoxydul verbunden; seine Formel ist $FeO + Cr^2O^3$; es ist der sogenannte Chromeisenstein. Er findet sich bisweilen krystallisirt in Oktaëdern, also in derselben Form wie der Magneteisenstein $FeO + Fe^2O^3$. und der Spinell, $MgO + Al^2O^3$, die ähnliche Formeln haben Gewöhnlich bildet der Chromeisenstein aber derbe, dunkelgraue fettglänzende Massen.

Chromsäure, CrO^3.

§ 874. Um die Chromsäure darzustellen mengt man eine bei 50—60° gesättigte Lösung von doppelt chromsaurem Kali

mit ihrem anderthalbfachen Gewichte von concentrirter Schwefelsäure, die allmählig in kleinen Portionen zugesetzt wird. Es bildet sich saures schwefelsaures Kali, was in Auflösung bleibt, aber beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung lange rothe Nadeln von Chromsäure aus. Wenn die Lösung erkaltet ist, so gießt man die Lösung ab, die Krystalle läßt man auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen. Man breitet sie dann auf einem Stück nicht glasirten Porzellan aus, welches die noch darin zurückgehaltene Flüssigkeit einsaugt. Zur Reinigung löst man sie in Wasser auf, versetzt die Lösung mit so viel chromsaurem Baryt als nöthig ist, um die Schwefelsäure zu binden, worauf die filtrirte Flüssigkeit im luftleeren Raume verdampft wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Chromsäure schön roth, beim Erhitzen ist sie fast schwarz. Schon vor der Rothglühhitze zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. Die Chromsäure ist sehr leicht löslich und zerfließlich; ihre wässrige Lösung ist orangegelb.

Die Chromsäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Tröpfelt man etwas absoluten Alkohol auf Chromsäure, so wird diese plötzlich in Chromoxyd verwandelt, wobei eine so bedeutende Wärme-Entwickelung eintritt, daß sich der Alkohol oft entzündet. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme die Chromsäure in Sauerstoffgas und in Chromsesquioxyd, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet. Man bereitet zuweilen in Laboratorien Sauerstoffgas auf die Art, daß man doppelt chromsaures Kali mit seinem gleichen Gewichte von concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Chlorwasserstoffsäure zersetzt die Chromsäure; unter Entwickelung von Chlorgas enthält man eine Lösung von Chromchlorid:

$$2\,CrO^3 + 6HCl = Cr^2Cl^3 + 6\,HO + 3\,Cl.$$

§ 875. Die Chromsäure scheint sich mit dem Chromoxyde in mehreren Verhältnissen verbinden zu können. Leitet man in eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali schweflige Säure bis die Flüssigkeit braun geworden ist, und fällt dann

mit Ammoniak, so erhält man einen ochergelben Niederschlag, der durch kochendes Wasser allmählig in Chromsäure und in Chromoxydhydrat zerlegt wird. Eine ähnliche Verbindung erhält man durch Zersetzung des salpetersauren Chromoxydes in mäßiger Hitze; es bleibt dabei eine schwammige braune Masse zurück, deren Zusammensetzung der Formel CrO^2 entspricht, die aber richtiger wohl $Cr^2O^3 + CrO^3$ geschrieben wird.

Ueberchromsäure.

§ 876. Wenn man eine Lösung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so erhält man eine schön blaue Lösung. Durch Schütteln mit Aether wird die Lösung entfärbt und der Aether färbt sich blau. Es ist bisher nicht gelungen, diese höchst unbeständige Verbindung abzuscheiden; man hat noch nicht einmal ihre Verbindung mit den Metalloxyden darstellen können. Ihre wahrscheinliche Formel ist Cr^2O^7.

Chromoxydulsalze.

§ 877. Das Chromoxydul, CrO, ist eine kräftige Basis, dennoch kennt man nur wenige Salze desselben, weil es schwer fällt, dieselben rein und unverändert zu erhalten; sie ziehen nämlich sehr begierig an der Luft Sauerstoff an und gehen so in Chromoxydsalze über. Nur das essigsaure Chromoxydul und das schwefelsaure Chromoxydulkali sind näher untersucht. Um die charakteristischen Reaktionen der Chromoxydulsalze kennen zu lernen, bedient man sich am zweckmäßigsten des Chromchlorürs; die Merkmale für diese Verbindungen sind folgende:

Man fällt zuerst braunes Chromoxydulhydrat, was sich aber sogleich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in hellbraunes Chromoxydoxydul verwandelt. Von Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt. Ammonsulfhydrat fällt sie schwarz. Queckſilberchlorid giebt damit einen weißen Niederschlag von Queckſilberchlorür. Oxydirende Substanzen, wie Chlor, Salpetersäure u. s. w. verwandeln diese Salze gleich in Salze des Chromsesquioxydes.

Chromsesquioxydsalze.

§ 878. Das Chromsesquioxyd gehört, ähnlich wie das Eisensesquioxyd, zu den schwächeren Basen. Die Salze dieses Oxydes treten in zwei verschieden gefärbten Modificationen auf; die der ersten sind violett, die der zweiten sind grün gefärbt. Man kennt mit mehreren Säuren beide Modificationen, mit einigen kennt man nur die violette, mit anderen nur die grüne Modification.

Das schwefelsaure Chromsesquioxyd kennt man in der grünen und violetten Modification. Ammoniak erzeugt im grünen einen blaugrauen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe löst; im violetten Salze giebt Ammoniak einen grünlichgrauen Niederschlag, der sich in Schwefelsäure ebenfalls mit grüner Farbe löst.

Kali und Natron geben blaugraue oder bläulichgraue Niederschläge, die sich in der Kälte in überschüssigem Alkali mit grüner Farbe lösen; beim Kochen der Lösung wird jedoch das Oxydhydrat wieder gefällt.

Kohlensaure Alkalien geben einen grünlichen im Ueberschuß des Alkali ziemlich löslichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff erzeugt in ihnen keine Veränderung. Ammoniumsulfhydrat fällt Sesquioxydhydrat.

Die Salze des Chroms, sowohl die des Oxydes als die des Sesquioxydes, geben vor dem Löthrohr mit Borax geschmolzen, ein schön grünes Glas. Mit kohlensauren oder besser mit salpetersauren Alkalien geschmolzen, geben sie chromsaure Alkalien, die man an der höchst intensivgelben Farbe ihrer Lösungen erkennt.

Salpetersaures Chromsesquioxyd.

§ 879. Das Chromoxydhydrat löst sich leicht in Salpetersäure; die grüne Lösung giebt nach dem Verdampfen ein sehr leicht lösliches grünes Salz. Beim Erhitzen wird es leicht zersetzt. Bei mäßigem Erhitzen giebt es einen braunen Körper, das chromsaure Chromoxyd, $Cr^2O^3 + CrO^3$.

Schwefelsaures Chromsesquioxyd.

§ 880. Das neutrale schwefelsaure Chromsesquioxyd, $Cr^2O^3+3SO^3$, ist von drei verschiedenen Farben erhalten: violett, grün und roth. Diese Farben scheinen drei Modificationen des Salzes zu entsprechen.

Das violette Salz erhält man, indem man 8 Th. Chromoxydhydrat bei 100° getrocknet, und 8—10 Th. concentrirte Schwefelsäure in einer unvollkommen verschlossenen Flasche mehrere Wochen stehen läßt. Die anfangs grüne Lösung wird allmählig blau, nach einiger Zeit setzt sich eine grünlich blaue krystallinische Masse ab. Diese Masse löst man dann in Wasser und fällt sie durch Alkohol als ein blau violettes Pulver. Man kann dies Pulver in ganz schwachem Alkohol lösen und die Lösung freiwillig verdunsten lassen, so erhält man kleine reguläre Oktaeder, deren Formel ist: $Cr^2O^3+3SO^3+15HO$.

Das grüne Salz erhält man durch Lösung des Chromoxydhydrates in concentrirter Schwefelsäure bei 50—60°. Auch durch Kochen der violetten Lösung erhält man diese grüne Modification. Bei raschem Verdunsten giebt die Lösung ein grünes krystallinisches Salz von derselben Zusammensetzung wie das violette Salz. Das grüne Salz löst sich in Alkohol leicht mit blauer Farbe, während das violette Salz darin unlöslich ist. Während das grüne Salz in der Kälte durch Barytlösungen nur unvollständig und erst beim Kochen vollständig zersetzt wird fällen Barytsalze aus dem violetten Salze schon in der Kälte leicht alle Schwefelsäure vollständig aus.

Erhitzt man das violette oder das grüne Salz bei 200° mit überschüssiger Schwefelsäure, so erhält man eine hellgelbe Masse, die nach dem Verdampfen rothes neutrales schwefelsaures Chromoxyd hinterläßt. Im wasserfreien Zustande ist dies Salz unlöslich in Wasser, selbst in verdünnten Säuren nur schwerlöslich.

Chromalaun.

§ 881. Schwefelsaures Chromsesquioxyd und schwefelsaure Thonerde sind mit einander isomorph, deßhalb kann die letztere

durch erstes in den Alaunen ersetzt werden. Die krystallisirbaren Chromalaune enthalten die violetten Modifikationen des schwefelsauren Chromoxydes. Man kennt drei Chromalaune, die in schönen Krystallen erhalten werden können:

Kalichromalaun ..... $Cr^2O^3.3SO^3+KO.SO^3+24HO$.
Natronchromalaun ..... $Cr^2O^3.3SO^3+NaO.SO^3+24HO$.
Ammoniakchromalaun ... $Cr^2O^3.3SO^3+NH^4O.SO^3+24HO$.

Man bereitet den Chromalaun durch Erhitzung einer Mischung von saurem chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefelsäure und einem reducirenden Körper, wie Zucker, Alkohol u. s. w. Oder man leitet einen Strom von schwefliger Säure durch die Lösung. Sie giebt dann beim freiwilligen Verdampfen oder, falls sie concentrirt war, schon beim Erkalten große dunkelrothviolette Krystalle, die wie beim gewöhnlichen Alaun reguläre Oktaeder darstellen. Sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich in Alkohol. Ihre Lösung erscheint schmutzig violett. Beim Erhitzen bis auf 80° wird sie grün, worauf dann durch Abdampfen kein krystallisirter Alaun mehr erhalten wird, sondern eine amorphe grüne Masse, die zwar noch die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften des Chromalauns besitzt. Dasselbe Produkt erhält man, wenn man eine Auflösung des grünen schwefelsauren Chromoxydes mit schwefelsaurem Kali eindampft.

Chromsaure Salze.

§ 882. Die Chromsäure kann sich fast mit allen Basen verbinden; ihre Salze mit den Alkalien sind wohl krystallisirbar und isomorph mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen. Strontian, Kalk und Magnesia geben damit lösliche Salze, die der übrigen Metalloxyde sind unlöslich oder schwer löslich.

Mit den Alkalien bildet die Chromsäure zwei Reihen von Salzen, die neutralen (Chromate) und die zweifach chromsauren Salze (Bichromate). Die neutralen sind hellgelb, die sauren sind orangeroth. Die in Wasser löslichen chromsauren Salze lassen sich schon an der sehr intensiv gelben Farbe ihrer Lösungen erkennen, die noch bei sehr großer Verdünnung sicht-

bar ist; aber auch ihre Niederschläge mit sehr verschiedenen Metallsalzen sind durch ihre Farben sehr charakteristisch. Mit Blei- und Wismuthsalzen erhält man einen gelben, mit Quecksilbersalzen einen rothen und mit Silbersalzen einen dunkler rothen Niederschlag. Beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure geben die chromsauren Salze eine grüne Lösung von Chromsesquichlorür.

Chromsaures Kali.

§ 883. Die Verbindungen der Chromsäure mit Kali sind die wichtigsten Produkte des Chroms; sie werden zum Färben in großer Menge verbraucht. Zur Darstellung des chromsauren Kali bedient man sich des Chromerzes, des Chromeisensteins (§ 873). Das durch Schlämmen von quarzigen und thonigen Theilen befreite Erz wird als feines Pulver mit kohlensaurem Kali und oft mit etwas Salpeter in einem Glühofen erhitzt; dabei wird es beständig umgerührt, um die Oxydation zu befördern. Es bildet sich dann chromsaures Kali; aber zugleich verbindet sich etwas Kali mit Kieselsäure und mit Thonerde. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, welches das lösliche alkalische Salz auszieht. Man versetzt die Lösung nun mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder, will man die Kieselsäure recht vollständig abscheiden, mit Essigsäure, bis die Lösung saurer reagirt; die Kieselsäure setzt sich ab und das neutrale chromsaure Kali verwandelt sich in das saure Salz, welches nun krystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das saure chromsaure Kali bildet schön rothe Krystalle. Es schmilzt vor der Glühhitze unzersetzt. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich in neutrales Salz, in Chromsesquioxyd und Sauerstoffgas. Die Krystalle sind wasserfrei; zur Auflösung fordern sie 10 Th. kaltes Wasser, von kochendem Wasser erfordern sie aber viel weniger.

Aus dem sauren Salze erhält man das neutrale durch Neutralisation des ersteren mit kohlensaurem Kali, bis die Lösung hellgelb wird. Man erhält daraus durch Verdunsten wasserfreie hellgelbe Krystalle, deren Form dieselbe

ist, wie die des schwefelsauren Kali. Das neutrale chromsaure Kali ist in Wasser sehr leicht löslich; schon 1 Th. kaltes Wasser löst mehr als 2 Th. Salz auf, heißes Wasser noch mehr. Die Auflösung dieses neutralen Salzes bläut die geröthete Lakmustinktur.

Das neutrale chromsaure Natron ist sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung erhält man Krystalle, deren Formel ist: $NaO.CrO^3+10HO$; sie sind isomorph mit dem schwefelsauren Natron, $NaO.SO^3+10HO$.

Saures chromsaures Chlorkalium oder chlorchromsaures Kali.

§ 884. Wenn man eine Auflösung von saurem chromsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure sieden läßt, bis die Entwickelung von Chlorgas anfängt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, die beim Erkalten schön orangefarbene Krystalle von einem Salze absetzt, was man seiner Zusammensetzung nach als saures chromsaures Chlorkalium, $KCl.2CrO^3$, betrachten kann, aber auch als saures chromsaures Kali, worin statt des einen Aeq. Chromsäure CrO^3 ein Aeq. Chlorochromsäure CrO^2Cl enthalten ist. In diesem Falle ist seine Formel $KO.(CrO^3+CrO^2Cl)$

Chlorochromsäure.

§ 885. Um diese Säure CrO^2Cl zu erhalten, schmilzt man zuerst in einem irdenen Tiegel 10 Th. Kochsalz und 17 Th. saures chromsaures Kali zusammen. Man gießt die Masse auf eine Eisenplatte aus und zerstößt sie dann zu kleinen Stücken; diese trägt man dann in eine Glasretorte mit 30 Th. concentrirter Schwefelsäure ein. Die Zersetzung beginnt sogleich von selbst, erst gegen das Ende erwärmt man gelinde. In der Vorlage verdichtet sich eine blutrothe Flüssigkeit, man muß sie jedoch gut mit Eis und Schnee abkühlen und in Glasröhren aufbewahren, die vor der Lampe zugeschmolzen sind. Ihre Dichtigkeit ist 1,71. Sie siedet bei 120°. In Berührung mit Wasser zersetzt sie sich sogleich in Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure: $CrO^2Cl+HO=CrO^3+HCl$.

Schwefelchrom.

§ 886. Wenn man den Dampf von Schwefelkohlenstoff durch eine glühende Porcellanröhre über Chromoxyd strömen läßt, so verwandelt sich dieses in krystallinische graphitähnliche Blättchen von Schwefelchrom Cr^2S^3.

Verbindung des Chroms mit Stickstoff.

§ 887. Man erhält eine Verbindung des Chroms mit Stickstoff, wenn man Chromchlorid, Cr^2Cl^3 in einem Strome von trocknem Ammoniakgas erhitzt. Es stellt ein braunes Pulver dar, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht verändert, beim Erhitzen an derselben aber leicht zu Chromoxyd verbrennt.

Verbindungen des Chroms mit Chlor.

§ 888. Chrom und Chlor bilden mit einander zwei Verbindungen: ein Chlorür CrCl, entsprechend dem Oxydul CrO und ein Sesquichlorür (Chromchlorid) Cr^2Cl^3, entsprechend dem Sesquioxyde Cr^2O^3; dieses kann in zwei verschiedenen Modificationen existiren.

Das Chromchlorür, CrCl, erhält man, indem man wasserfreies Chromchlorid in einem Strome von Wasserstoffgas in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzt. Das Chromchlorür ist weiß. Es löst sich in Wasser mit blauer Farbe. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff; das Chromchlorür verwandelt sich dabei in Chromoxychlorür, Cr^2Cl^2O. Aehnlich dem Eisenchlorür, so wie dem schwefelsauren Eisenoxyde absorbirt auch das Chromchlorür in wässriger Lösung eine große Menge von Stickoxydgas.

§ 889. Das Chromsesquichlorür, gewöhnlich Chromchlorid genannt, Cr^2Cl^3, erhält man wasserfrei, wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in einem Strome von Chlorgas erhitzt; wobei man ganz ähnlich verfährt, wie bei der

Bereitung des Chloraluminium (§ 604). Das Chromchlorid setzt sich im anderen Theil des Rohrs in pfirsichblüthrothen krystallinischen Täfelchen ab. Dies wasserfreie Chlorid wird von kaltem Wasser durchaus nicht angegriffen; mit siedendem Wasser giebt es mit der Zeit eine grüne Lösung. Wenn man aber dem kalten Wasser nur eine sehr geringe Menge von Chromchlorür zusetzt so löst sich das Chlorid sogleich im Wasser unter Wärmeentwickelung auf und giebt eine grüne Lösung, die identisch mit der ist, welche man durch Auflösung des Chromoxydhydrats in Chlorwasserstoffsäure erhält. Die geringste Menge von Chromchlorür, schon $\frac{1}{10000}$ genügt, um diese merkwürdige Wirkung hervorzubringen.

Wenn man Chromoxydhydrat in Chlorwasserstofffäure löst und die grüne Lösung verdampft, so bleibt eine grüne zerfließliche Salzmasse zurück; in trockner Luft ausgetrocknet, entspricht sie der Formel Cr^2Cl^3+9HO. Beim Erhitzen entweicht Wasser, Chlorwasserstoff und im Rückstande bleibt Chromoxydchlorür. Man hat diese Verbindung auch wohl als eine Verbindung von Chromoxyd mit Chlorwasserstoff betrachtet, nach der Formel: $Cr^2Cl^3.3HCl+6HO$. Wird das wasserhaltige Chlorid in einem Strome von trocknem Salzsäuregas erhitzt, so verliert es nur sein Wasser und verwandelt sich in wasserfreies violettes Chlorid.

Wenn man die Auflösung des violetten schwefelsauren Chromoxydes mit Chlorbaryum fällt, so bleibt violettes Chromchlorid in Lösung, welches in seiner Zusammensetzung ganz mit dem grünen übereinkommt. Diese beiden Modificationen verhalten sich aber nicht gleich. Aus der Lösung des grünen Chlorides läßt sich durch salpetersaures Silber der Clorgehalt in der Kälte und sogleich nur zu $\frac{2}{3}$ ausscheiden; während aus dem violetten alles Chlor sogleich gefällt wird. Durchs Kochen wird das violette Chlorid rasch in grünes verwandelt.

Bestimmung des Chroms und Scheidung desselben von den bisher betrachteten Metallen.

§ 890. Das Chrom wird fast immer als grünes Oxyd bestimmt. Man verwandelt deshalb das Chrom in Chlorid oder

schwefelsaures Oxyd und fällt die siedende Lösung mit Ammoniak. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einem bedeckten Platintiegel geglüht.

Ist das Chrom in einer Auflösung als Chromsäure vorhanden, so fällt man dieselbe mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, das erhaltene chromsaure Quecksilberoxydul wird in einem Platintiegel geglüht, worauf reines Chromoxyd zurückbleibt. Man kann die Chromsäure auch in Sesquichlorür verwandeln, indem man die Lösung mit Chlorwasserstoff erhitzt, und einen Strom von schwefliger Säure hindurchleitet; es wird dann das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt.

Befinden sich in der Chromoxydsalzlösung noch Salze der Alkalien oder alkalischen Erden, so fällt man die siedende Lösung mit Ammoniak und filtrirt möglichst rasch, um die Entstehung und Fällung von Carbonaten der alkalischen Erden in Folge einer Anziehung von Kohlensäure aus der Luft durch das Ammoniak zu verhüten. Enthält die Lösung auch Magnesia, so muß man zuerst soviel Salmiak zusetzen, daß die Magnesia durch das Ammoniak nicht gefällt wird. Man könnte auch das Chromoxyd sammt den alkalischen Erden mit kohlensaurem Natron fällen und nachher diesen Gesammtniederschlag im Platintiegel mit kohlensaurem Natron schmelzen. Durch Auflösen dieser Masse in Wasser erhielte man chromsaures Natron, womit man dann, wie oben angegeben ist, verfahren könnte.

Von der Thonerde trennt man das Chromoxyd durch Kochen mit Aetzkali, und die Thonerde löst sich auf.

Vom Mangan löst man das Chrom dadurch, daß man vor der Fällung mit Ammoniak eine genügende Menge von Salmiak zusetzt, so daß kein Manganoxydul gefällt wird; im Kochen fällt das Chromoxyd vollständig nieder.

Von den Eisenoxyden trennt man das Chrom durch Schmelzen des Gemenges durch Aetzkali im Silbertiegel. Bei der nachherigen Behandlung mit Wasser erhält man chromsaures Kali in der Lösung und Eisenoxyd im Rückstande.

Kobalt.

Aquivalent: Co = 369,0.

§ 891. Reines metallisches Kobalt erhält man durch Reduktion seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas. Das so erhaltene pulverförmige Metall ist aber eben so pyrophorisch, als das auf gleiche Weise erhaltene Eisen; es entzündet sich, sowie es mit der Luft in Berührung kommt. In einem dichteren und weniger oxydabeln Zustande erhält man das Metall, wenn man die Reduktion in einem Porzellanrohr im Glühofen ausführt. Die Kobaltoxyde sind darin den Eisenoxyden ähnlich, daß sie sich auf dem Wege der Cämentation in Berührung mit Kohle leicht reduciren lassen. Stampft man Kobaltoxyde in einen Kohlentiegel und erhitzt diesen im Gebläsefeuer, ganz wie bei der Eisenprobe (§ 858), so erhält man einen geflossenen Metallkuchen von Kohlenkobalt. Dies Kohlenkobalt ist grau, von ähnlichem Glanz wie Roheisen; es ist sehr wenig geschmeidig, unter dem Hammer zerspringt es. Reines und geflossenes Kobalt läßt sich nach einem Verfahren erhalten, was beim Eisen nicht gelingt: Man stampft oxalsaures Kobaltoxydul in ein Porzellanrohr, was an einem Ende geschlossen ist, möglichst fest ein; das Rohr wird in einen irdenen Tiegel gestellt, dessen leerer Raum mit Thon ausgefüllt wird, worauf man das Ganze in einem kräftigen Gebläsefeuer tüchtig erhitzt. Das oxalsaure Kobaltoxydul zerfällt in Metall und Kohlensäure:

$$CoO.C^3O^2 = Co + 2CO^2;$$

wenn die Temperatur hoch genug war, so erhält man das Metall geflossen. Das so erhaltene Kobalt ist stahlgrau und nimmt eine sehr schöne Politur an. Seine Dichtigkeit ist 8,5. Man zählt das Kobalt zu den magnetischen Metallen; es scheint indessen wenig auf die Magnetnadel zu wirken, wenn es ganz frei von Eisen und Nickel ist.

An feuchter Luft erhält sich das Kobalt beständiger, als

das Eisen; mit der Zeit überzieht es sich indessen auch mit einem schwarzbraunen Rost. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich.

In verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure löst sich das Kobalt unter Entwickelung von Wasserstoffgas, jedoch langsamer als Zink und Eisen.

Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff.

§ 892. Das Kobalt bildet zwei wohl bestimmte Oxyde: ein Oxydul, CoO, welches 21,32% Sauerstoff enthält und ein Sesquioxyd Co^2O^3.

Das Oxydul wird als Hydrat durch Aetzkali aus den Oxydulsalzen, in Form eines gelatinösen, lavendelblauen Niederschlags erhalten. Nur durch langes Waschen mit kochendem Wasser läßt sich alles Kali auswaschen. Durch Glühen bei Abschluß der Luft erhält man daraus das Oxydul. Auch durch Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul in einem verschlossenen Tiegel erhält man das reine Oxydul. Es bildet ein dunkelaschgraues Pulver. Beim Erhitzen an der Luft absorbirt es Sauerstoff und geht dabei in das Oxyduloxyd CoO. Co^2O^3, dem Magneteisen entsprechend, über. Kobaltoxydul ist eine kräftige Basis, seine Salze sind meist pfirsichblüthroth gefärbt und isomorph mit den entsprechend zusammengesetzten Verbindungen der früheren Metalloxyde.

Das Kobaltsesquioxyd erhält man, wenn man über Kobaltoxydulhydrat, welches in Wasser suspendirt ist, Chlorgas leitet; die Lösung färbt sich dabei rosenroth und der Niederschlag schwarz. Hiebei wird ein Theil des Oxyduls als Chlorür aufgelöst, indem es seinen Sauerstoff an das übrige Oxydul abgiebt, wodurch das Sesquioxyd gebildet wird:

$$3\,CoO + Cl = Co^2O^3 + CoCl.$$

Alles Oxydul kann vollständig in Sesquioxyd verwandelt werden, wenn man das aufgelöste Chlorür durch Kali fällt und von Neuem Chlor einleitet; oder was das Nämliche bedeutet, wenn man das Kobaltoxydhydrat mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Alkali behandelt.

Kobaltoxydulsalze.

§ 893. Die Kobaltoxydulsalze sind meistens johannisbeerroth oder pfirsichblütroth; einige geben nur im verdünnten Zustande gleichgefärbte Lösungen, während sie im concentrirten Zustande schön blau sind. Diese Farbenveränderung hängt entweder von einer Entziehung oder Aufnahme von Wasser ab, oder von einer isomerischen Modification. Schon Erhitzung für sich allein vermag diese Veränderung zu bewirken. Das krystallisirte Kobaltchlorür ist in der Kälte rosenroth; bei gelindem Erwärmen wird es schön blau, ohne in bemerklicher Weise Wasser zu verlieren, denn beim Erkalten wird es wieder rosenroth. Schriftzüge auf Papier mit einer Auflösung von Kobaltchlorür, die nach dem Eintrocknen kaum noch wahrnehmbar sind, erscheinen beim Erwärmen des Papiers in der blauen Modification, die so intensiv gefärbt ist, daß die Schrift deutlich sichtbar wird. Beim Erkalten verschwindet das Blau wieder vollständig, falls das Papier nicht zu stark erhitzt wurde.

Durch diese Eigenschaft ist das Kobaltchlorür als *sympathetische* Tinte bekannt geworden.

Nur wenn das Kobalt sehr rein ist, werden die Schriftzüge schön blau, ein kleiner Gehalt von Nickel färbt sie grün, so daß man selbst den Grad der Reinheit des Kobalts danach schätzen kann.

Die Kobaltoxydulsalze werden von Kali und Natron lavendelblau gefällt. Ammoniak giebt, falls die Lösung freie Säure enthält keinen Niederschlag, weil sich ein durch Ammoniak unzersetzbares ammoniakalisches Doppelsalz bildet.

Kohlensaure Alkalien fällen rosenrothes kohlensaures Kobaltoxydul; mit phosphorsauren und arsenikfauren Alkalien sind die Niederschläge pfirsichblüthroth, leicht in Säuren löslich. Kaliumeisencyanür fällt sie schmutzig grün. In den sauren Lösungen erzeugt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag. Ammonsulfhydrat giebt damit schwarzes Hydrat von Schwefelkobalt.

Schwefelsaures Kobaltoxydul durch Auflösen von

Kobaltoxydul in Schwefelsäure erhalten, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aeq. Wasser, $CoO.SO^3+7HO$, in derselben Form, wie das schwefelsaure Eisenoxydul. Die zwischen 20—30° gebildeten Krystalle enthalten nur 6 Aeq. Wasser, $CoO.SO^3+6HO$ und sind isomorph mit der schwefelsauren Magnesia.

Salpetersaures Kobaltoxydul durch Auflösen des Metalles oder des Oxyduls in Salpetersäure erhalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen und hinterläßt bei mäßig starker Hitze: $CoO.Co^2O^3$.

Oxalsaures Kobaltoxydul setzt sich in kleinen schwerlöslichen rosenrothen Krystallen ab, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul mit Oxalsäure versetzt.

Das durch kohlensaure Alkalien gefällte blaßrosenrothe kohlensaure Kobaltoxydul ist $= 2(CoO.CO^2)+3(CoO+HO)$.

Verbindung des Kobalts mit Schwefel.

§ 894. Schwefelkobalt erhält man beim Erhitzen von Kobaltoxydul mit einem alkalischen Polysulfuret; bei Weißglühhitze schmilzt es zu einem bronzefarbnen metallischen Kuchen.

Verbindung des Kobalts mit Chlor.

§ 895. Das Kobaltchlorür erhält man durch Auflösen des Oxyduls in Chlorwasserstoffsäure. Von seiner blauen und seiner rothen Modification ist schon vorher die Rede gewesen.

Verbindung des Kobalts mit Arsenik.

§ 896. Es kommen natürlich krystallisirte Verbindungen von Kobalt und Arsenik vor, die meistens aber auch Eisen und Nickel enthalten; so der Speiskobalt (oder oktaedrische Kobaltkies) $CoAs^2$, in glänzenden zinnweißen Oktaedern oder Würfeln; das Hartkobalterz (Tesseralkies) Co^2As^3; dann in Verbindung mit Schwefelkobalt als Kobaltglanz (hexaedrischer Kobalt-Kies) $CoAs^2+CoS^2$ in Cubo-Oktaedern, die aus dem Silberweißen

schwach ins Kupferrothe spielen. Er kommt bei Tunaberg in Schweden so rein vor, daß er sich vorzüglich eignet zur Darstellung reiner Kobaltpräparate. Man röstet das gepulverte Erz zuerst in der Muffel eines Kapellenofens, wobei man durch anfangs schwaches Erhitzen eine Schmelzung zu vermeiden sucht. Der Schwefel brennt als schweflige Säure fort; sehr viel Arsenik entweicht in weißen Dämpfen als arsenige Säure; ein Theil des Arseniks oxydirt sich aber zu Arsenikſäure, die mit dem gebildeten Kobaltoxydul verbunden zurückbleibt. Wenn das Entweichen der weißen Dämpfe aufgehört hat, so mengt man das geröstete Pulver mit etwas Kohlenpulver und schließt die Thür der Muffel. Die Kohle reducirt nun das arsenikſaure Salz zum Arsenikmetall. Läßt man dann die Luft aufs Neue zutreten, so entweicht beim wiederbeginnenden Rösten eine neue Menge von Arsenik als arsenige Säure. Vollständig läßt sich indessen das Arsenik auf diese Weise nicht entfernen. Das geröstete Pulver wird nun mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter gemengt und im Tiegel geglüht. Alles noch vorhandene Arsenik wird dadurch in arsenikſaures Natron verwandelt, was sich durch kochendes Wasser völlig ausziehen läßt. Das Kobalt bleibt als Oxyd, meistens aber etwas eisenhaltig zurück. Man löst es in Salpetersäure, verdampft alle überschüssige Säure und nimmt wieder in Wasser auf. Durch ein paar Tropfen einer Auflösung von kohlensaurem Natron fällt man zuerst das Eisen als Oxydhydrat. Nach dem Filtriren kann man dann das Kobalt aus der Lösung entweder durch Kali, als Oxydulhydrat, oder durch Oxalsäure, als oxalsaures Oxydul abscheiden.

Man kann das gepulverte Erz auch direkt mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und Schwefel schmelzen; es bildet sich dann ein Schwefelsalz, worin das Arsenikſulfid mit Schwefelnatrium und Schwefelkobalt zum Doppelsalze verbunden ist; dieses scheidet sich am Boden des Tiegels in Form eines geflossenen Kuchens ab. Wenn man diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so erhält man unter Entwicke-

lung von Schwefelwasserstoff eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul.

Bestimmung des Kobalts, seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 897. Man bestimmt das Kobalt entweder als Oxydul oder als Metall. Gewöhnlich fällt man das Kobalt aus seinen Lösungen durch Aetzkali; man wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser und glüht ihn bei starker Rothglühhitze in einem bedeckten Platintiegel. Es bleibt dann Kobaltoxydul zurück. Indessen verwandelt sich hiebei leicht etwas Oxydul in Oxyd-Oxydul. Man legt deshalb das Oxyd am besten in eine Kugelröhre A (Fig. 499) und glüht es darin in einem Strome von Wasserstoffgas. Das Kobalt wird dann nach der Reduktion als Metall gewogen. Enthält eine Lösung Ammoniaksalze, so muß sie mit überschüssigem Kali zur Trockne verdampft werden, um alles Ammoniak auszutreiben, worauf man wieder mit Wasser auswäscht. Man kann das Kobalt auch als Schwefelkobalt vollständig fällen, doch muß dieses dann wieder in Salpetersäure aufgelöst und durch Kali gefällt werden.

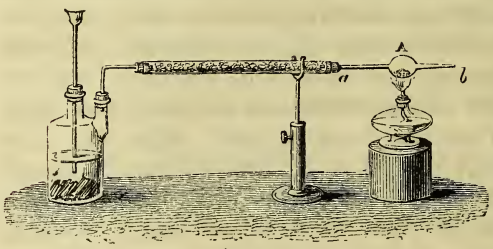


Fig 499.

§ 898. Von den Alkalien und den alkalischen Erden trennt man das Kobalt durch Ammonsulfhydrat, welches nur Schwefelkobalt fällt. War Magnesia zugegen, so hindert man in diesem Falle deren Fällung durch Zusatz von Salmiak.

Von der Thonerde trennt man das Kobaltoxydul leicht durch überschüssiges Kali, welches nur die Thonerde auflöst.

Vom Mangan läßt sich das Kobalt nur schwierig genau scheiden. Am besten erhitzt man beide Oxyde zuerst in einem Strome von Chlorwasserstoff, welcher sie in Chlormetalle ver-

wandelt, dann in reinem Wasserstoffgase, wodurch das Kobaltchlorür zu Metall reducirt wird; während das Manganchlorür dadurch nicht afficirt wird, sondern durch Wasser wieder vollständig ausgezogen wird.

Um Kobalt und Eisen zu trennen, verwandelt man das Eisen zuerst in Oxyd, setzt eine erforderliche Menge von Salmiak hinzu, so daß nun durch überschüssiges Ammoniak kein Kobalt, sondern nur Eisen gefällt wird. Aus der filtrirten Lösung fällt man das Kobalt mit Ammoniumsulfhydrat.

Smalte.

§ 899. Das Kobaltoxydul verbindet sich leicht mit den schmelzbaren Silicaten zu schön blau gefärbten Gläsern. Man gebraucht sehr viel zu Farben auf Porcellan; es ist eine sehr geschätzte Farbe, die den höchsten Temperaturen widersteht, falls keine reducirenden Stoffe damit in Berührung kommen.

Man bereitet in den sogenannten Blaufarbenwerken ein blaues Glas, welches Kobaltoxydul enthält; es dient im feingeschlämmten Zustande entweder als Farbe für die Buntpapierfabriken, oder nur zum Bläuen von Leinenzeug oder Schreibpapier. Dieses Glas, die Smalte, wird vorzüglich in Sachsen in großer Menge fabricirt. Man röstet das Kobalterz (meistens Speiskobalt oder auch Glanzkobalt) in einem Reverberirofen, der mit einem Canal, dem Giftfange, zur Verdichtung der arsenigen Säure versehen ist. Das geröstete Erz wird mit weißem Sand und reinem kohlensauren Kali in bestimmtem Verhältniß gemengt und in Glashäfen geschmolzen. Am Boden dieser Schmelzhäfen sammelt sich gewöhnlich ein Metallkuchen, die sogenannte Speise; sie besteht hauptsächlich aus Arsenieknickel. Das tief blau gefärbte Glas wird nach dem Erkalten in einem Pochwerke gestampft und endlich auf besonderen Mühlen fein gemahlen. Durch Schlämmen in Wasser wird das Mehl dann in Sorten von verschiedener Feinheit geschieden, die um so heller blau erscheinen, je feiner sie sind.

Kobaltblau oder Thenard's-Blau.

§ 900. Man stellt diese in der Malerei angewandte Farbe auf folgende Weise dar: Eine Auflösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kobaltoxydul wird durch phosphorsaures Kali gefällt; andererseits fällt man eine Lösung von Alaun durch kohlensaures Natron. Man mengt die beiden gelatinösen Niederschläge von phosphorsaurem Kobaltoxydul und Thonerdehydrat recht innig, etwa im Verhältniß von 3 Th. des ersteren mit 12 bis 15 Th. des letzteren nach dem Volum. Das getrocknete Gemenge wird in einem Tiegel erhitzt, wobei es sich in ein schön blaues Pulver verwandelt. Es muß aber beim Glühen gut vor den reducirenden Dämpfen und Gasen des Feuers geschützt werden. Am besten vermeidet man diesen Uebelstand dadurch, daß man auf den Boden des Tiegels etwas Quecksilberoxyd legt, wodurch in der Hitze eine Atmosphäre von Sauerstoff erzeugt wird, die das Kobaltoxydul vor der Reduktion schützt.

Nickel.

Aequivalent: Ni=369,7.

§ 901. Das metallische Nickel erhält man nach demselben Verfahren, wie das metallische Kobalt. Das bei niedriger Temperatur mittelst Wasserstoffgas aus dem Oxydul reducirte pulverige Metall entzündet sich an der Luft. Bringt man das Oxyd in einem Kohlentiegel in ein starkes Gebläsefeuer, so erhält man einen geflossenen Metallkuchen von Kohlennickel. Reines geflossenes Nickel erhält man (wie beim Kobalt näher angegeben ist) durch Erhitzen des oxalsauren Nickeloxyduls in einem verschlossenen Gefäße in einem heftigen Gebläsefeuer.

Das Nickel ist ein weißes schwach ins graue ziehendes Metall,

geschmeidiger als Kobalt, es läßt sich walzen und zu feinem Draht ausziehen. Seine Dichtigkeit ist etwa = 8,8. Es ist fast ebenso magnetisch als Eisen; es verliert seinen Magnetismus, wenn es bis 400° erhitzt wird. An feuchter Luft erhält sich das Nickel unverändert; beim Erhitzen an derselben oxydirt es sich. In Chlorwasserstoffsäure, so wie in verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff.

§ 902. Das Nickel hat zwei Oxyde:

Das Nickeloxydul	Nickel	78,71
	Sauerstoff . . .	21,29
		100,00
Das Nickelsesquioxyd	Nickel	71,14
	Sauerstoff . . .	28,86
		100,00

Das Aequivalent des Nickels ist danach 369,7; also fast genau dem des Kobalts gleich.

Das Nickeloxydul wird als Hydrat durch Kali aus einer Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul gefällt. Der apfelgrüne Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, nach dem Glühen bei abgehaltener Luft bleibt das Oxydul als ein aschgraues Pulver zurück. Man erhält es auch durch Glühen des basisch kohlensauren Nickeloxyduls. Das salpetersaure Nickeloxydul hinterläßt beim Glühen ebenfalls Oxydul; doch muß die Temperatur sehr hoch gewesen sein, wenn das Oxydul auf diese Weise rein erhalten werden soll.

Das Nickelsesquioxyd erhält man entweder, indem man über Nickeloxydulhydrat, welches in Wasser suspendirt ist, Chlorgas leitet, oder indem man es mit einem unterchlorigsauren Alkali behandelt. Es bildet ein schwarzes Pulver, was sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Chlorgas auflöst.

Nickeloxydulsalze.

§ 903. Diese Salze sind schön grün gefärbt im wasserhaltigen Zustande; nach Verlust ihres Krystallwassers erscheinen sie meistens gelb. Ihre Lösungen sind schön smaragdgrün. Die Alkalien geben mit ihren Lösungen einen apfelgrünen gelatinösen Niederschlag. Ammoniak fällt die stark sauren Lösungen gar nicht, die neutralen nur theilweise, in überschüssigem Ammoniak löst sich der Niederschlag mit blauer Farbe wieder auf. Kohlensaures Kali und Natron fällen hellgrünes gelatinöses basisch kohlensaures Salz, $NiO.CO^2+NiO.HO$. Die phosphorsauren und arsenikfauren Alkalien erzeugen in den Lösungen jener Salze blaßgrüne Niederschläge. Kaliumeisencyanür fällt sie grünlich weiß. Schwefelwasserstoff fällt die sauren Nickellösungen gar nicht; die neutralen Salze werden theilweise gefällt, wenn die Säure eine schwache ist. Ammonsulfhydrat fällt das Nickel als schwarzes Schwefelnickelhydrat.

§ 904. Schwefelsaures Nickeloxydul wird gewöhnlich aus der Speise der Blaufarbenwerke dargestellt; die hauptsächlich aus Arsennickel meist mit etwas Eisen besteht; enthält sie noch Kobalt, so muß man sie noch einmal mit etwas alkalischem Glase unter Zusatz von ein wenig Salpeter schmelzen. Das leichter oxydirbare Kobalt geht nun in die Schlacke, das Arsenik bleibt größtentheils beim Nickel. Man befreit den gepulverten Metallkuchen nun durch Rösten möglichst vollständig von Arsenik. Das rückständige basisch arsenikfaure Salz wird nun mit kohlensaurem Natron und ein wenig Salpeter erhitzt, den Rückstand laugt man mit etwas Wasser aus, wodurch mit dem überschüssigen Alkali alles Arsenik in Form von arsenikfaurem Natron ausgezogen wird. Das zurückgebliebene Nickeloxyd wird in Schwefelsäure gelöst. Um aus dieser Lösung eine kleine Menge von Eisenoxyd abzuscheiden, die gewöhnlich darin ist, erhitzt man die Lösung mit kohlensaurem Kalk, wodurch nur Eisenoxyd gefällt wird. Allerdings enthält die Lösung dann etwas schwefelsauren Kalk, was für die meisten Zwecke aber als unwesentlich zu betrachten ist.

Das schwefelsaure Nickeloxydul krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aeq. Krystallwasser; aus heißer Lösung krystallisirt es aber mit 6 Aeq. Wasser.

Das Salz mit 7 Aeq. Krystallwasser bildet oft sehr große Krystalle. Sie zeigen oft eine merkwürdige Erscheinung von Molecularbewegung. Wenn ein großer Krystall dieses Salzes (mit 7 Aeq. Wasser) einige Tage sich selbst überlassen wird, vorzüglich unter dem Einflusse des Sonnenlichts, so behält er seine äußere Form, aber er verliert seine Durchsichtigkeit, und wenn man ihn dann zerbricht, so zeigt er sich im Innern voll Höhlungen, deren Wandungen dann drusenartig mit glänzenden Krystallen von ganz anderer Form besetzt sind; die Moleküle haben sich vollständig umgesetzt, ohne daß die Substanz nöthig gehabt hätte flüssig zu werden.

Oxalsäure erzeugt in einer Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul anfangs keinen Niederschlag, aber nach einiger Zeit setzt sich oxalsaures Nickeloxydul als ein krystallinisches Pulver ab, so daß nur sehr wenig Nickel in der Lösung bleibt.

Verbindung des Nickels mit Schwefel.

§ 905. Schwefelnickel erhält man durch Schmelzen von Nickeloxydul mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel. Bei hinreichend gesteigerter Hitze findet sich das Schwefelnickel nachher am Boden des Tiegels als ein bronzegelber Kuchen. Natürlich kommt es nur selten in messinggelben zarten Nadeln vor (Nickelkies, NiS.)

Verbindung des Nickels mit Chlor.

§ 906. Nickelchlorür entsteht beim Auflösen des Oxyduls oder des Metalles in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Die Auflösung liefert beim Verdampfen grüne Krystalle. Erhitzt man diese Krystalle in einem Rohr geschützt vor Luftzutritt, so verlieren sie ihr Wasser und das wasserfreie Chlorür sublimirt in goldgelben Blättchen.

Verbindungen des Nickels mit Arsenik.

§ 907. Das einfach Arsenikнickel, NiAs ist der sogenannte Kupfernickel, von kupferrother Farbe; das doppelt Arsenikнickel $NiAs^2$ ist das Weißnickelerz von zinnweißer Farbe. Auch ein Nickelsulfarsenit, NiS^2+NiAs^2, der Nickelglanz kommt natürlich vor. Diese Erze dienen oft zur Gewinnung des Nickels; die Speise der Blaufarbenwerke ist aber jedoch ein Hauptmaterial dazu.

Argentan oder Neusilber.

§ 908. Das Nickel wird technisch noch immer werthvoller durch seine zunehmende Verwendung zu einer Legirung, die sich durch ihre Fähigkeit auszeichnet eine schöne Politur und Silberglanz anzunehmen. Diese Legirung besteht aus 100 Th. Kupfer, 60 Th. Zink und 40 Th. Nickel. Sie führt im Handel verschiedene Namen: Neusilber, Argentan, Pakfong (maillechort, german silver). Man verfertigt daraus verschiedene Schmucksachen für Wagen und Pferdegeschirr, Sporen u. s. w.; (jedoch auch sehr viel Tischgeräth u. dgl., was sich bei richtigem Verhältniß der Metalle zu einander in der Legirung als ganz gefahrlos für die Gesundheit erwiesen hat. B.)

Bestimmung des Nickels; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 909. Man fällt das Nickel aus seinen Lösungen entweder durch Aetzkali oder durch Ammonsulfhydrat. Man wägt es als Nickeloxydul, nachdem es stark ausgeglüht ist; da aber hier, wie beim Kobalt, leicht etwas Oxydul in Oxyd verwandelt wird, so zieht man es bei genauen Analysen vor, das Nickel als Metall zu wägen, nachdem man das Oxyd wie in § 897 näher beschrieben ist, durch Wasserstoffgas reduzirt hat.

§ 910. Was die Trennung des Nickels von den bisher betrachteten Metallen betrifft, so verfährt man ganz wie beim Kobalt (§ 898) angegeben ist; es bleibt uns hier also noch die Trennung des Nickels vom Kobalt zu betrachten übrig.

Diese beiden Metalle kommen fast immer mit einander vor, so daß man häufig ihre Scheidung auszuführen hat, die nicht ohne Schwierigkeiten ist. Man hat dazu viele Wege eingeschlagen. Eine der einfachsten Verfahrungsarten ist die, daß man beide Oxyde durch Oxalsäure fällt; die gemengten oxalsauren Salze löst man in Ammoniak auf und überläßt die Lösung in einem unvollkommen verschlossenen Gefäße sich selbst. Das Ammoniak entweicht langsam. In dem Maaße, wie es entweicht erfolgt eine Ausscheidung von gelöstem Salze aus der Flüssigkeit. Das am schwersten lösliche oxalsaure Nickeloxydul setzt sich am ersten ab. Wenn die übrige Lösung eine rein johannisbeerrothe Farbe angenommen hat, so erhält sie nur noch Kobalt. Um aber das oxalsaure Nickeloxydul von seinem Gehalte an Kobalt zu befreien, muß man es noch einmal der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man die Auflösung der beiden Oxyde abwechselnd mit Salzsäure und Ammoniak versetzt, bis überschüssiges Ammoniak keinen Niederschlag mehr erzeugt. Das Kobalt wird jetzt nicht mehr gefällt durch Aetzkali, aber wohl das Nickel. Man muß die Fällung in einer verschließbaren Flasche ausführen, weil sich sonst bei Luftzutritt Kobaltsesquioxyd bildet und mit niederfällt. Aus der nickelfreien Lösung fällt man dann das Kobalt durch Schwefelkalium oder Schwefelnatrium.

Auch auf folgende Weise lassen sich beide Metalle und zwar sehr genau scheiden: Man löst die Oxyde in überschüssiger Salzsäure und verdünnt mit viel Wasser. Man sättigt die Flüssigkeit mit Chlorgas, und setzt dann kohlensauren Baryt im Ueberschuß hinzu. Man überläßt das Ganze nun 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Das Kobaltchlorür, welches durch das Chlor in Sesquichlorür verwandelt ist, wird vom kohlensauren Baryt vollständig gefällt; das Nickel bleibt in der Lösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen und in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Der gelöste überschüssige Baryt wird durch Schwefelsäure gefällt, und nachher das Kobaltoxydul durch Aetzkali.

Zink.

Aequivalent: Zn = 406,6.

§ 911. Das Zink ist durch seine vielfache Anwendung zu den mannichfachsten Zwecken in neuerer Zeit immer wichtiger geworden. Das Zink des Handels ist nicht rein, das was zu dünnem Blech ausgewalzt ist, ist aber fast ganz rein, weil schon die Anwesenheit einer sehr geringen Menge anderer Substanzen im Zink seine Geschmeidigkeit beträchtlich vermindern und zum Walzen untauglich machen würde. Das Zink schmilzt bei etwa 500°; in der Weißglühhitze kommt es zum Sieden. Man kann es durch Destillation reinigen. Zu diesem Zwecke legt man das käufliche Zink in eine irdene Retorte die man in einen Reverberirofen einlegt; unter den nach unten gerichteten Hals der Retorte stellt man eine Schüssel mit Wasser, um das Metall aufzufangen. Zweckmäßiger bedient man sich hiezu aber eines anderen Apparates. Ein Thontiegel A (Fig. 500), der im Boden durchbohrt ist, ruht auf dem irdenen Untersatz B, der ebenfalls durchbohrt ist. Man paßt luftdicht ein thöneres Rohr ab ein, dessen oberes offenes Ende bis oben in den Tiegel emporragt. Das Zink wird nun eingelegt und der Deckel auflutirt. Das Rohr im Boden des Tiegels geht durch den Untersatz und den Rost, es mündet dicht über einer Schaale voll Wasser. Wenn man nun heizt, so schmilzt das Zink zuerst, endlich kommt es zum Kochen. Der schwere Zinkdampf steigt nun durch das Rohr herab, verdichtet sich dort und das flüssige Metall fällt in die Schüssel C. Man nennt diese Art von Destillation eine absteigende Destillation (per descensum).

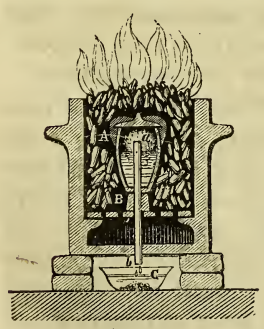


Fig. 500.

Indessen wird das Zink auch durch die Destillation noch nicht ganz rein erhalten. Bei der hohen Temperatur, wobei das Zink kocht, führen die Zinkdämpfe auch einige andere Metalle mit sich.

Das Zink hat eine bläulich weiße Farbe, in dem frischen Bruche erscheint es in breiten krystallinischen sehr glänzenden Blättern. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es sehr spröde, es wird aber geschmeidig bei einigen Graden über 100°. Erhitzt man es bis zu 200°, so wird es von Neuem spröde, so daß es bei dieser Temperatur in einem Mörser gestoßen werden kann. Die Unkenntniß dieser Eigenschaften des Zinks verhinderte lange die weitere Benutzung dieses Metalls; es wurde nur zu Legirungen benutzt. Es wird jetzt in Menge zu dünnem Blech gewalzt, dessen man sich bedient, um Dächer auf Häusern zu decken, um daraus Badewannen und andere Behälter von größeren Dimensionen anzufertigen. Zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln darf man sich keiner Zinkgefäße bedienen, weil sich das Zink in Berührung mit der Luft bei Gegenwart von Säuren, selbst von sehr schwachen leicht oxydirt und giftige Salze bildet.

Die Dichtigkeit des Zinks schwankt von 6,86—7,20, je nachdem das Metall nur geschmolzen oder auch gewalzt war.

§ 912. Das Zink ist sehr leicht oxydirbar; an feuchter Luft wird ein Stück blankes Zink deshalb rasch matt; aber diese Oxydation ist nur oberflächlich. Wenn man das Metall bei Luftzutritt über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit einer blendend weißen Flamme. Der blendende Glanz der Flamme kommt dem Zinkgase zu, welches in der Luft verbrennt und Zinkoxyd bildet, einen völlig feuerbeständigen Körper, dessen Theilchen im Weißglühen der Flamme ihr blendendes Licht verleihen. Das Zink löst sich in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Das völlig reine Metall löst sich dabei schwieriger auf, als das unreine. Wasserdamf wird von Zink leicht zersetzt unter Bildung von Zinkoxyd und Wasserstoffgas;

wenn das Zink recht fein zertheilt ist, so beginnt die Zersetzung schon bald über 100°.

Auch in siedender Kali- und Natronlauge löst sich das Zink unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf und bildet auflösliche Zinkoxyd-Alkalien. Taucht man gleichzeitig eine Eisenplatte in die alkalische Flüssigkeit, so zersetzt sich das Wasser schon in der Kälte. Nur das Zink wird gelöst; das Eisen wirkt nur indem es mit dem Zink ein voltaisches Paar bildet, worin das Zink das elektropositive Element bildet und dadurch eine genügend große Verwandtschaft zum Sauerstoff erhält, um bei Gegenwart von Kali das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen. Diese Zersetzung des Wassers bei Anwesenheit von Kali erfolgt sehr leicht durch verzinktes oder galvanisirtes Eisenblech. An den Wänden des Gefäßes setzen sich oft kleine sehr glänzende Krystalle von Zinkoxydhydrat, ZnO. HO, ab.

Verbindung des Zinks mit Sauerstoff.

§ 913. Man kennt nur ein Oxyd des Zinks: es ist eine sehr kräftige Basis, deren Salze, bei gleicher Formel, mit denen der Magnesia, des Eisen-, Kobalt- und Nickeloxyduls isomorph sind. Man erhält dies Oxyd durch Erhitzen des Metalls bei Luftzutritt, bis es sich entzündet. Es legt sich dann an die Wände des Tiegels eine weiße flockige Masse an, die zum Theil mit dem aufsteigenden Luftstrome emporgeführt wird; man nannte diese Substanz in alten Zeiten lana philosophica oder pompholix. Dieses Oxyd enthält noch kleine Metalltheilchen eingeschlossen, wovon man es durch Schlämmung reinigen muß. Um reines Zinkoxyd zu erhalten, zersetzt man entweder essigsaures Zinkoxyd durch Glühen oder das basisch kohlensaure Salz, was man durch kohlensaure Alkalien aus Zinkoxydlösungen fällt. Der durch Aetzkali in einer Zinklösung gebildete Niederschlag ist Zinkoxydhydrat; aber dieses hält etwas Kali sehr fest zurück.

Das reine Zinkoxyd ist weiß; beim Erhitzen wird es schön gelb, beim Erkalten aber wieder weiß.

Es besteht aus:

Zink	80,26
Sauerstoff	19,74
	100,00

Da es ein Monoxyd, ZnO, ist, so ergiebt sich daraus für das Aequivalentgewicht des Zinks die Zahl 406,5.

Das Zinkoxyd läßt sich mit trocknenden Oelen ebensowohl als weiße Farbe auftragen als Bleiweiß. Es wird deshalb dies Zinkweiß seit einiger Zeit im Großen bereitet. Vor dem Bleiweiß besitzt es den Vortheil, daß es sich durch Schwefelwasserstoff nicht schwärzt; auch ist seine Handhabung für die Arbeiter nicht mit der Gefahr der Krankheiten verbunden, die in den Bleiweißfabriken häufig sind.

Zinkoxydsalze.

§ 914. Die Zinkoxydsalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Ihre Lösungen geben mit Kali, Natron und Ammoniak weiße Niederschläge, die sich im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflösen. Kohlensaures Kali und Natron geben weiße Niederschläge, die sich aber nicht im überschüssigen Reagens auflösen; kohlensaures Ammoniak giebt auch anfangs einen weißen Niederschlag, löst ihn aber wieder auf, sobald es im Ueberschuß vorhanden ist. Kaliumeisencyanür, phosphorsaures und arsenikſaures Kali geben ebenfalls weiße Niederschläge. Schwefelwasserstoff fällt die sauren Zinkoxydlösungen nicht. Ammoniumsulfhydrat fällt weißes Schwefelzink, was in Kali unlöslich ist.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

§ 915. Das schwefelsaure Zinkoxyd ist das wichtigste Zinksalz. Wenn man die Auflösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt, so erhält man ein Salz mit 7 Aeq. Wasser; von diesen entweichen 6 Aeq. schon wenig über 100°. Es löst sich in seiner 2—3fachen Menge

Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Bei 100° wird seine Löslichkeit unendlich groß, denn es schmilzt bei dieser Temperatur in seinem Krystallwasser.

Im Großen bereitet man das schwefelsaure Zinkoxyd durch Rösten der Blende. Die in Haufen geröstete Blende verliert einen Theil ihres Schwefels als schweflige Säure; ein großer Theil der Blende wird dabei aber in schwefelsaures Zinkoxyd verwandelt, falls die Hitze einen gewissen Punkt nicht überstieg. Die geröstete Masse wird mit Wasser ausgezogen, und die Lösung krystallisirt. Man pflegt das Salz wohl, um es leichter transportiren zu können, in seinem Krystallwasser zu schmelzen und die Lösung in Formen zu gießen, wo es dann in Form von quadratischen Mauersteinen in den Handel kommt. Unter dem Namen weißer Vitriol findet es mehrfache technische Anwendung, vorzüglich in den Kattunfabriken.

Kohlensaures Zinkoxyd.

§ 916. Der durch kohlensaures Kali oder Natron in Zinkoxydlösungen erzeugte Niederschlag ist nicht neutrales kohlensaures Zinkoxyd, sondern basisches $= (2ZnO.CO^2 + 3ZnO.HO)$. Das neutrale wasserfreie Salz kommt natürlich vor: dies ist das für die Zinkgewinnung wichtigste Erz der Galmei. Er findet sich meistens nur in dichten Massen, seltener in Krystallen, die dem rhomboedrischen Systeme angehören, wie der kohlensaure Kalk.

Verbindung des Zinks mit Schwefel.

§ 917. Zinkfeile giebt beim Erhitzen mit Schwefel allerdings Schwefelzink; es ist jedoch schwierig, auf diese Weise alles Zink in Schwefelmetall zu verwandeln. Zweckmäßiger erhitzt man ein sehr inniges Gemenge von Zink mit Schwefelblumen; dabei entwickelt sich schweflige Säure und Schwefelzink ZnS bleibt als ein gelbweißes Pulver zurück. Natürlich findet sich das Schwefelzink sehr häufig krystallisirt in derben blättrigen Massen oder in Rhombendodekaedern (und andern Formen

des regulären Systems) von braunen, röthlichen oder gelblichen Farben; oft etwas durchsichtig oder durchscheinend. Man nennt es Blende.

Verbindung des Zinks mit Chlor.

§ 918. Zink wird von Chlorgas leicht angegriffen und in eine weiße, leichtzerfließliche butterartige Masse verwandelt, die sehr leicht schmilzt, aber erst in der Rothglühhitze destillirt. Aus der wäßrigen Lösung, die man durch Auflösen des Zinks in Salzsäure erhält, krystallisirt nach starkem Eindampfen das Chlorür. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung sieht man den Siedepunkt der Salzlösung allmählig auf 250° steigen, wo dann das Zinkchlorür wasserfrei wird aber noch flüssig bleibt. Man kann es dann bis auf 400° erhitzen, ohne daß es beträchtlich verdampfte. Wegen dieser Eigenschaft bedient man sich oft des Zinkchlorürs, statt Oel, um Substanzen in einem Bade von hoher, aber meßbarer Temperatur zu erhitzen.

Bestimmung des Zinks; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 919. Man fällt das Zink aus seinen Auflösungen gewöhnlich durch kohlensaures Natron; erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und wäscht den gelatinösen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkoxyd mit siedendem Wasser. Nach dem Glühen wird der Niederschlag als Oxyd gewogen und berechnet. Wenn die Lösung viele Ammoniaksalze enthält, so muß man sie vorher mit überschüssigem kohlensauren Natron verdunsten und wieder in Wasser aufnehmen.

Manchmal fällt man das Zink auch als Schwefelzink mit Ammonsulfhydrat, und wäscht den Niederschlag mit Wasser, dem man etwas Ammonsulfhydrat zugesetzt hat, um dessen Oxydation zu schwefelsaurem Zinkoxyd in Berührung mit der Luft zu verhüten. Man löst das Schwefelzink dann wieder in

Chlorwasserstoffsäure und fällt diese Lösung mit kohlensaurem Natron.

§ 920. Von den Alkalien und den alkalischen Erden scheidet man das Zink meistens durch Ammonsulfhydrat, wodurch nur Schwefelzink gefällt wird. Vom Baryt scheidet man das Zinkoxyd leichter durch Schwefelsäure. Vom Kalk läßt sich das Zinkoxyd auch dadurch scheiden, daß man die gemischte Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und darauf oxalsaures Ammoniak zusetzt, wodurch nur oxalsaurer Kalk gefällt wird.

Magnesia und Zinkoxyd trennt man durch Fällung der vorher stark mit Salmiak versetzten Lösung mit Ammonsulfhydrat.

Vom Mangan scheidet man das Zinkoxyd durch Aetzkali, welches das Zinkoxyd wieder auflöst und das Manganoxydul ungelöst läßt, vorzüglich wenn man die Mischung etwas an der Luft stehen läßt, wo sich dann das Manganoxydul zu Manganoxyd oxydirt. Vollständig läßt sich indessen die Scheidung auf diesem Wege nicht leicht erreichen; das Manganoxyd hält immer etwas Zinkoxyd zurück; man muß den Niederschlag noch einmal durch überschüssiges Kali fällen.

Soll das Zink vom Eisen befreit werden, so muß das Eisen in der Lösung als Oxyd vorhanden sein, das Eisenoxydul muß deshalb durch Salpetersäure oder Chlor zuerst in Oxyd verwandelt werden. Man fällt dann mit überschüssigem Ammoniak, wodurch nur das Eisen gefällt, oder das Zink aber wieder gelöst wird. Es ist aber gut, das Eisenoxyd noch einmal wieder aufzulösen, um eine kleine Menge Zinkoxyd, die mit dem Eisenoxyd niederfiel, durch nochmalige Fällung mit überschüssigem Ammoniak abzuscheiden.

Die Trennung des Zinks von Kobalt und Nickel bietet große Schwierigkeiten dar. Am besten fällt man die drei Oxyde zusammen durch kohlensaures Natron und wägt nachher die geglühten Oxyde alle zusammen. Man bringt sie nun in die Kugelröhre D (Fig. 501), die in ein rechtwinklig gebogenes Rohr bcd endigt, welches gerade über der Oberfläche von einer kleinen Menge Wasser in dem Kölbchen E mündet. Durch das

Kugelrohr ab leitet man einen Strom von trocknem Chlorwasserstoffgas und erwärmt die Kugel D mit einer Weingeistlampe. Die Oxyde verwandeln sich in Chloride, das flüchtige

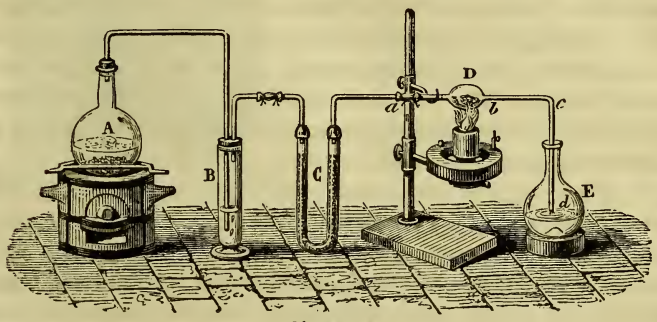


Fig. 501.

Zinkchlorid verdichtet sich theils im Rohr bcd, theils im Wasser der Flasche E. Die Chlorüre von Kobalt und Nickel bleiben aber in der Kugel D zurück. Wenn die Operation beendigt ist, schneidet man das Rohr bcd dicht vor der Kugel ab und spült mit angesäuertem Wasser seinen Inhalt mit in die Flasche E, wo sich dann alles Zink für sich befindet. Ebenso spült man mit angesäuertem Wasser die Chlorüre von Kobalt und Nickel aus der Kugel D aus. Mit den so getrennten Lösungen verfährt man, wie bereits früher angegeben wurde.

Der Zinkhüttenbetrieb.

§ 921. Das hauptsächlichste Zinkerz ist der Galmei. Das kieselsaure Zinkoxyd kommt zwar häufig mit dem Galmei gemengt vor, es liefert aber beim hüttenmännischen Verfahren nur wenig Zink und ist deshalb bisher nicht eigentlich als ein Zinkerz zu betrachten. Auch aus der Blende wird etwas Zink gewonnen. Die hauptsächlichsten Fundorte des Galmei sind: Tarnowitz in Schlesien, der Altenberg bei Aachen und mehrere Gegenden in England.

Die Theorie der Zinkgewinnung aus dem Galmei ist sehr

einfach: der Galmei wird calcinirt, um ihn von Wasser und Kohlensäure zu befreien und zugleich leicht zerreiblich zu machen. Er wird unter vertikalen Mühlen gemahlen, dies Pulver wird mit Kohle gemengt und in eine Art von irdenen Retorten gefüllt, die nun in Oefen eingesetzt und zum Weißglühen erhitzt werden. Das Zinkoxyd wird von der Kohle reducirt; es entwickelt sich Kohlenoxydgas und das metallische Zink verdichtet sich in den Vorlagen. Diesen Bedingungen genügt man auf den verschiedenen Hütten auf verschiedene Weise.

§ 922. Das Zinkerz vom Altenberge bei Aachen ist ein Gemenge von kieselsaurem, kohlensaurem und reinem Zinkoxyde; diese Substanzen erscheinen bald dicht, bald krystallisirt. Die Gangart ist Thon, der in amorphen Massen zwischen den Erzstücken liegt. Man läßt das Erz zuerst mehrere Monate an der Luft liegen um den Thon zerfallen zu lassen, der sich dann leicht ablöst. Bisweilen wird es aber auch wirklich abgeschlämmt und so vollständig vom Thon befreit. Man unterscheidet nach dem Ansehn und der chemischen Zusammensetzung zwei Klassen von Erz, nämlich: weißes und rothes Erz. Letzteres ist zwar ärmer an Zink und reicher an Eisen, aber seine Behandlung ist mit weniger Schwierigkeiten verknüpft. Die mittlere Zusammensetzung beider Erze ist:

		Weißerz.	Rotherz.
Zinkoxyd	Zink	46,6	33,6
	Sauerstoff	11,7	8,4
Kieselsäure und Thon		14,0	20,0
Wasser und Kohlensäure		22,7	20,0
Eisensesquioxyd		5,0	18,0
		100,0	100,0

Das abgeschlämmte Erz wird in conischen Schachtöfen, den Kalköfen ähnlich, calcinirt. Diese Oefen (Fig. 502) werden von zwei Seitenheerden aus geheizt, welche überwölbt sind, und in einen Canal auslaufen, der in den Ofen durch 20 Löcher o,o,o mündet, die in 4—5 Reihen übereinander angebracht sind. Jedes Loch hat ein Quadratdecimeter im Durchschnitt. Am unteren

Theile des Ofens befinden sich zwei rechteckige Arbeitslöcher, um das gebrannte Erz auszuleeren. Zwei gußeiserne Platten f, f, die 45° geneigt sind, theilen die Säule des herabgehenden Erzes und erleichtern das Herausbringen desselben aus dem Ofen. Das Brennen geht ununterbrochen fort; das Erz wird von oben nachgefüllt. Man mengt grobes und feines Erz passend so, daß der Durchgang der Flamme dadurch geregelt wird.

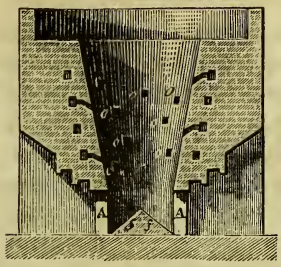


Fig. 502.

Bei dieser Calcination verliert das Erz seinen Gehalt an Wasser und Kohlensäure. Der Verlust beträgt etwa 25%. Die Heizung des Ofens geschieht mit Steinkohle.

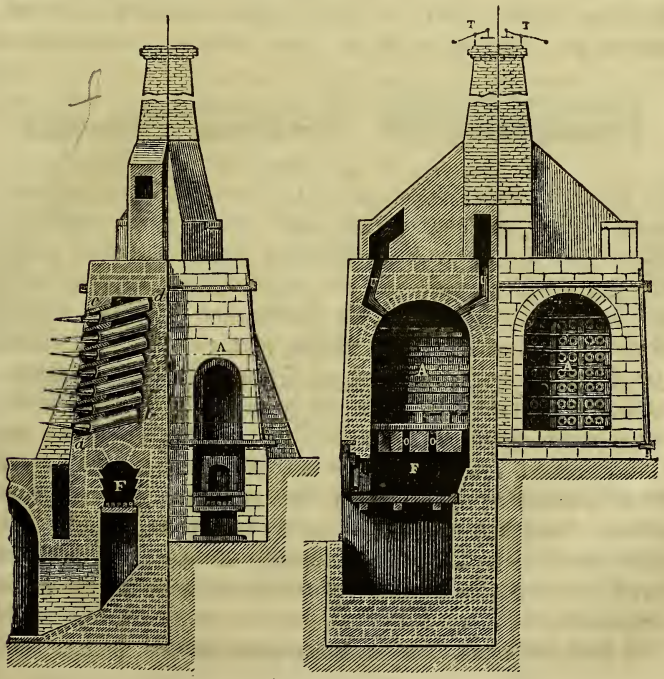


Fig. 503 und 504.

Das in den vertikalen Mühlen fein gemahlene und gesiebte Erz wird nun in die Hütte geliefert.

Der Reductionsofen besteht aus vier verbundenen Oefen, welche sämmtlich die Form cylindrischer Gewölbe A (Fig. 503 und 504) haben, und von der Sohle bis unter die Decke 2,6 Meter Höhe haben, die Hinterwand des Ofens ist die nach hinten zurückgeneigte Mauer db; der Vordertheil ac ist aber ganz offen. Der Heerd F liegt unter der Ofensohle, und die Flamme tritt durch die 4 Feuerlöcher o,o in das Innere des Ofens. Oben in der Gewölbedecke öffnen sich zwei Züge U,U, die in den inmitten des Gemäuers stehenden Schornstein führen, der für alle 4 Oefen dient; er ist aber in 4 Gänge abgetheilt, von denen ein jeder seine besondere Klappe T hat. In jeden Ofen werden nun 42 Retorten aus feuerfestem Thon eingesetzt. Diese Retorten bestehen aber nur aus großen cylindrischen irdenen Röhren bd (Fig. 505), die an einem Ende d geschlossen sind;

Fig. 505.

Fig. 506.

Fig. 507.

sie haben 1,1 Meter Länge und 0,15 Meter im inneren Durchmesser. In ein solches Rohr paßt eine conische gußeiserne Röhre cd (Fig. 506) von 0,40 Meter Länge; auf diese welche als Vorlage dient, paßt noch ein conisches Rohr ef (Fig. 507), das bei f nur 2 Centimeter im Durchmesser hat. Die irdenen Röhren liegen im Ofen in 8 Reihen über einander. Zu diesem Zwecke ist die Hinterwand bd des Ofens (Fig. 503) mit 8 vorspringenden Tragbänken versehen, worauf sich die Röhren mit ihrem verschlossenen Ende stützen. An der Vorderseite ac des Ofens, welche offen ist, werden von Ziegelsteinen 8 gußeiserne Platten getragen, worauf die Röhren mit ihrem vorderen Ende ruhen. Die Röhren liegen ein wenig nach vorn geneigt. Der Ofen bleibt nun 2 Monat im Gange, worauf man meistens durch die nothwendigen Reperaturen genöthigt wird, die Arbei einzustellen.

Soll ein neuer Ofen in Gang gesetzt werden, so setzt man

zuerst die offene Seite des Ofens mit Scherben von Ziegelsteinen und Tiegeln, die man mit Mörtel verbindet, zu. Man heizt mehrere Tage, anfangs schwach, bis endlich zur Weißglühhitze. Nach 4 tägigem Anheizen setzt man die Röhre ein. Hiezu muß allmählich die provisorische vordere Wand wieder geöffnet werden, wo man nun die vorher in einem besonderen Ofen zum Rothglühen erhitzten Röhren einlegt. Man verstreicht die Fugen, die zwischen der Röhre und der Vorderwand bleiben, mit Mörtel, und legt dann an jedes Rohr seine conische gußeiserne Vorlage an.

Wenn die Röhren oder Tiegel so im Ofen angetrocknet sind, so füllt man in sie zuerst nur wenig Erz mit Kohle gemischt ein; allmählig verstärkt man die Ladungen, aber erst in einigen Tagen ist der Ofen recht im Gange; von da wollen wir ihn nun verfolgen.

Das Erz wird in dem hölzernen Kasten herbeigebracht, worin man es mit der Kohle unter Zusatz von ein wenig Wasser mengt. Zu einer Beschickung der Oefen verwendet man 500 Kil. calcinirten Galmei und 250 Kil. trockne gepulverte Steinkohle; man mengt beides mit einer Schaufel recht genau. Die Füllung der Röhren beginnt 6 Uhr Morgens. Die Röhren sind vorher gereinigt von den vorigen Destillationsrückständen, und ebenso wie die Vorlagen mit einer eisernen Krücke ausgeputzt. Die unteren Röhren werden zuerst beschickt, wozu halbcylindrische eiserne Schaufeln (Fig. 508) dienen, die an einer eisernen Stange

Fig. 508.

befestigt sind. Nach der Beschickung verstärkt man das Feuer. Kohlenoxydgas entwickelt sich reichlich und brennt mit blauer Flamme aus der Oeffnung der gußeisernen Vorlage heraus. Nach einiger Zeit wird die Flamme leuchtender, sie wird grünlichweiß und entwickelt weißen Rauch; dann beginnt die Destillation des Zinks; man paßt nun sogleich die Vorstöße von Eisenblech auf die gußeisernen Röhren. Das Feuer muß nun sehr

sorgfältig geleitet werden, damit die verschiedenen Theile des Ofens ziemlich gleiche Temperatur haben. Indessen ist die Hitze in den oberen Theilen des Ofens stets schwächer als in den unteren. Man beschickt deshalb die oberen Röhren mit dem leichter auszubringenden Rotherz, die unteren aber mit dem schwerer zu reducirenden Weißerz. Nach zweistündigem Feuern nimmt der Arbeiter die blechernen Vorstöße ab und rüttelt sie leer über einen Behälter aus Schwarzblech. Der daraus erhaltene Zinkrauch (cadmie), ein Gemenge von Zink mit Zinkoxyd, wird bei der nächsten Arbeit verschmolzen. Das Zink wird dann aus der Vorlage mit einem Kratzeisen in eine große Kelle aus Schwarzblech (Fig. 509) rein herausgezogen. Auf dem flüssigen Zink schwimmt noch viel metallische Unreinigkeit, hauptsächlich Zinkoxyd. Man entfernt diese sorgfältig und gießt dann das Zink in die Formen, zu rechteckigen Platten, 30—35 Kil. schwer. Die blechernen Vorstöße werden gleich wieder aufgesetzt und fortgefeuert. Nach 2 Stunden zieht man das Zink wieder heraus und fährt so fort bis 5 Uhr Abends, wo die Arbeit fertig ist. Die Röhren werden sogleich gereinigt; die verdorbenen durch neue ersetzt. So werden zwei Arbeiten in 24 Stunden ausgeführt; beide zusammen liefern etwa 300 Kil. Zink und 12—15 Kil. Metallstaub. Der Galmei liefert bei diesem Verfahren 31% Zink; fast 10% bleiben im Rückstande. Dies rührt daher, daß dies Zink im Erze als kieselsaures Salz enthalten war, was sich mit Kohle allein nicht reduciren läßt.

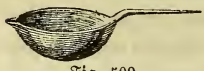


Fig. 509.

Das meiste Zink wird als Blech verbraucht. Die Platten von Werkzink müssen zu diesem Zwecke noch einmal umgeschmolzen werden. Dies Umschmelzen geschieht in einem Reverberirofen, dessen Sohle elliptisch und nach hinten ein wenig geneigt ist. Am tiefsten Punkte der Sohle ist ein halbkugeliger Tiegel, in dem sich das geschmolzene Zink sammelt. Die Sohle besteht aus feuerfestem Thon. Eine Thür gestattet die Platten von Werkzink einzusetzen. Das geschmolzene Zink wird ausgeschöpft und in Platten gegossen, die zum Walzen die gehörige Dicke haben. Diese Platten werden in einem zweiten Ofen, neben

dem ersten wieder erhitzt, und zwar nur durch die heißen Gase, die aus dem ersten entweichen. Man erhitzt sie nicht über 100° und bringt sie dann zwischen die gußeisernen Walzen. Wenn sie die gehörige Dicke haben, so schneidet man sie in rechteckige Blätter von der verlangten Dimension. Die Schnitzel werden beim Umschmelzen mit zugesetzt. Früher wurde das Zink in gußeisernen Kesseln umgeschmolzen; dies hatte indessen den doppelten Nachtheil, daß die Kessel bald durchlöchert waren, und daß das Zink durch Aufnahme von ein wenig Eisen sehr an Güte verlor.

§. 923. Von jenem in Belgien gebräuchlichen Betriebe weicht das schlesische Verfahren bedeutend ab. Die Figur 510 giebt eine Ansicht des schlesischen Zinkofens von außen, Fig. 511

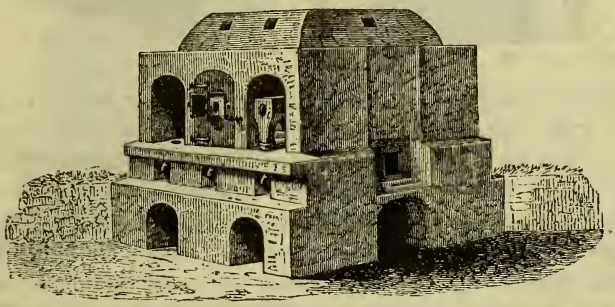


Fig. 510.

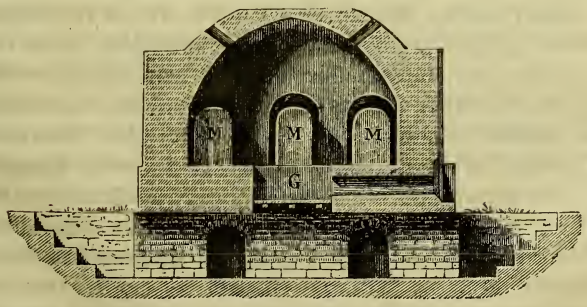


Fig. 511.

zeigt ihn im Vertikal-Durchschnitte. Die Destillation geschieht

in einer Art von Muffel aus gebranntem Thon M (Fig. 512 u. 515) etwa 1 Meter lang und 0,5 Meter hoch.

An der Vorwand haben diese Muffeln 2 Oeffnungen. Die untere Oeffnung a dient zum Ausräumen des Destillationsrückstandes und ist während der Destillation durch eine irdene gut verkittete Thür geschlossen. In die obere Oeffnung paßt ein irdenes Rohr bcd, was rechtwinklig gebogen ist und sich in d öffnet. Eine Oeffnung bei i gestattet das Erz mittelst eines halbcylindrischen Löffels einzutragen. Diese Oeffnung ist während der Destillation geschlossen mittelst eines thönernen

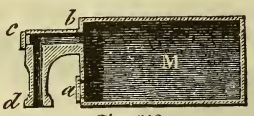


Fig. 512.

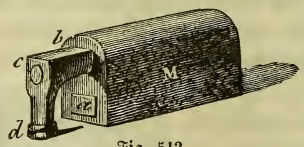


Fig. 513.

Stöpsels. Sechs oder zehn Muffeln liegen in 2 Reihen in einem Ofen, dessen zwei Seitenwände Oeffnungen haben, durch welche sich die Muffeln einsetzen lassen. Diese Oeffnungen werden mittelst Thüren aus Eisenblech geschlossen, die eine gar zu rasche Abkühlung der Vorstöße bcd verhüten sollen. Man feuert mit Steinkohle auf dem Roste G, der in der Mitte des Ofens liegt. Die Muffeln werden mit einer Mischung von gleichen Volumen calcinirtem Galmei und Kohlengruß gefüllt. Man nimmt dazu die Kohlen, die durch den Rost in das darunter befindliche Wasser fallen, um sogleich ausgelöscht zu werden. Man wendet kein Kohlenpulver an, weil man davon ein Verstopfen der Vorstöße befürchtet. Der Galmei wird in erbsengroßen Stücken verwandt. Das destillirende Zink fließt durch die Oeffnung d des Vorstoßes ab und wird in den Räumen t des Ofens anfgefangen. Die Arbeit dauert 24 Stunden. Erst nach drei Arbeiten wird die Muffel ausgeräumt. Der Rückstand ist eine grünliche halb geschmolzene Masse. Das Rösten des Galmei geschieht in einem Reverberirofen, der von der Flamme, die aus dem Schmelzofen entweicht, geheizt wird. Schlesien liefert die größte Menge des Zinks in den Handel.

§ 924. Bei dem belgischen und schlesischen Verfahren erfolgt die Destillation per ascensum. Das englische Verfahren bietet uns ein Beispiel der Destillation per descensum. Der englische Zinkofen gleicht in seiner Form sehr den Glasöfen. Derselbe ist rund (Fig. 514); der Heerd F befindet sich in der Mitte in gewissem Abstande unter der Sohle. Das mit Kohle gemengte Erz wird in die um den Heerd geordneten Tiegel gefüllt. Das Gewölbe hat mehrere Oeffnungen zum Einsetzen der Tiegel. Durch den Boden jedes Tiegels geht ein eisernes Rohr tt', welches auch durch die Sohle des Ofens hindurchgeht. Die obere Oeffnung des Rohrs ist vor der Füllung mit einem Holzstöpsel verschlossen, der sich bei der Arbeit rasch verkohlt und hinreichend porös wird, um zwar den Zinkdampf durchzulassen aber doch das Erz zurückzuhalten. Jeder Tiegel wird sorgfältig mit einem Deckel verschlossen und dieser mit Thon darauf fest gekittet. Der Zinkdampf verdichtet sich im Rohr, und fällt in Tröpfchen in einen Behälter u von Eisenblech, den man unterstellt. Von Zeit zu Zeit kratzt man mit einem Eisenstabe das im Rohr erkaltete Zink heraus, um ein Verstopfen der Röhren zu verhindern.

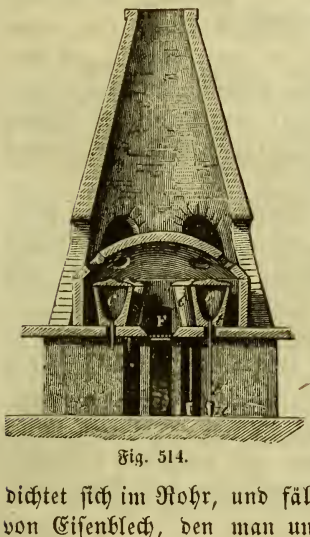


Fig. 514.

§ 925. Auch aus der Blende wird etwas Zink gewonnen. Hiezu röstet man die Blende so vollkommen als möglich. Durch das erste Rösten in Haufen wird der meiste Schwefel entfernt und das Erz dadurch zerreiblich gemacht. Es wird dann noch in einem Reverberirofen zum zweiten Male geröstet. Die so erhaltene Mischung von Zinkoxyd und schwefelsaurem Zinkoxyd wird mit Kohle, wie Galmei reducirt.

Cadmium.

Aequivalent: Cd = 696,8.

§ 926. Das Cadmium ist noch leichter flüchtig als Zink; es destillirt schon bei Rothglühhitze, so daß man es in recht schwer schmelzbaren Glasretorten destilliren kann. Um reines Cadmium zu erhalten, erhitzt man in einer Retorte ein Gemenge von reinem oder kohlensaurem Cadmiumoxyd mit Kohle; das Cadmium verdichtet sich im Hals der Retorte in kleinen Tröpfchen, die beim Erstarren manchmal krystallisiren in Formen des regulären Systems.

Das Cadmium ist ein weißes Metall, doch geht es mehr ins Graue als Zinn. Es besitzt ziemlich große Geschmeidigkeit und Ausziehbarkeit, so daß man daraus sehr dünne Bleche und sehr feine Drähte angefertigt hat. Seine Dichtigkeit beträgt 8,7. Es schmilzt lange vor der Rothglühhitze. An der Luft hält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Erhitzen entzündet sich sein Dampf und verbrennt mit leuchtender Flamme; die einen bräunlichen Beschlag auf die ihr genäherten kalten Körper absetzt. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Cadmium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf.

Verbindung des Cadmium mit Sauerstoff.

§ 927. Man kennt nur ein Oxyd vom Cadmium; welches man entweder durch Erhitzen des Metalls an der Luft erhält, oder durch Zersetzung des salpetersauren Salzes im Glühen. Es bildet ein braunes Pulver, welches auch bei der stärksten Hitze weder schmilzt noch sich verflüchtigt. Es verbindet sich mit Säuren zu Salzen und zwar zu ungefärbten Salzen, wenn die Säure ungefärbt ist. Reines Kali oder Natron fällt aus den Lösungen seiner Salze Cadmiumoxydhydrat als weißen permanenten Niederschlag.

Das Cadmiumoxyd besteht aus:

Cadmium	87,45
Sauerstoff	12,55
	100,00

Daraus ergiebt sich als Aequivalentgewicht des Cadmium = 696,8.

Cadmiumoxydsalze.

§ 928. Die meisten Cadmiumsalze sind farblos und leicht krystallisirbar. Die fixen Alkalien fällen daraus gelatinöses Oxydhydrat, unlöslich im überschüssigen Alkali; Ammoniak löst aber das gefällte Oxydhydrat leicht wieder auf. Kohlensaure Alkalien geben einen weißen Niederschlag von neutralen kohlensaurem Salz, $CdO.CO^2$, der sich nicht im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst, selbst nicht in kohlensaurem Ammoniak. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der Cadmiumsalze, selbst wenn diese ziemlich stark sind, schön gelbes Schwefelcadmium. Denselben Niederschlag giebt auch Ammoniumsulfhydrat; ein Ueberschuß dieses letzteren löst den gelben Niederschlag von Schwefelcadmium nicht wieder auf. Durch blankes Zink wird das Cadmium in kleinen krystallinischen Blättchen gefällt.

Das schwefelsaure Cadmiumoxyd krystallisirt mit 4 Aeq. Wasser.

Verbindung des Cadmium mit Schwefel.

§ 929. Das Schwefelcadmium findet sich natürlich sehr selten krystallisirt. Künstlich erhält man es durch Fällung einer Cadmiumlösung durch Schwefelwasserstoff; das schön gelbe Pulver wird in der Malerei benutzt. Auf trocknem Wege kann man es durch Erhitzen des Oxydes mit Schwefel darstellen. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es nicht angegriffen, von concentrirter wird es aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst.

Verbindung des Cadmium mit Chlor.

§ 930. Das Cadmiumchlorür erhält man durch Erhitzen des Metalls in einem Strome von Chlorgas; es bildet sich eine schmelzbare weiße Masse, die bei stärkerem Erhitzen sublimirt. Auch durch Auflösen des Cadmium in Chlorwasserstoffsäure erhält man eine Lösung von Cadmiumchlorür; aus der man nach dem Verdampfen das Salz mit Krystallwasser erhält, welches in der Wärme sein Wasser verliert ohne sich zu zersetzen.

Bestimmung des Cadmium; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 931. Das Cadmium wird als geglühtes Oxyd bestimmt. Man fällt es meistens durch kohlensaures Natron. Es fällt vollständig, wenn auch die Lösung viele Ammoniaksalze enthält.

Von allen bisher betrachteten Metallen wird das Cadmium leicht durch Schwefelwasserstoffgas geschieden. Wenn die Lösung vorher durch Salzsäure schwach angesäuert war, so fällt nur Schwefelcadmium. Man wäscht es mit Wasser, was etwas Schwefelwasserstoff enthält, löst es wieder auf in Salpetersäure und fällt es kochend durch kohlensaures Natron.

Gewinnung des Cadmium.

§ 932. Das Cadmium kommt natürlich als Oxyd oder kohlensaures Salz fein eingesprengt im Galmei vor. Der schlesische Galmei enthält am meisten Cadmium. Bei der Reduction des Zinks wird das Cadmium gleichzeitig reducirt. Da es viel flüchtiger ist als Zink, so entwickelt es sich zuerst und verbrennt mit dem ersten Zinkdampfe, welcher frei wird. Man erhält so ein bräunliches Pulver, welches Zinkoxyd mit 5—6% Cadmiumoxyd ist. Dieses Oxyd wird mit ¼ seines Gewichts Kohlenpulver gemengt und in eisernen Röhren zum Rothglühen erhitzt. Das meiste Zink bleibt im Rückstande, weil die Tem-

peratur nicht hoch genug war. Das Cadmium destillirt mit einer Portion Zink und verdichtet sich im zweiten Blechrohr, was als Vorlage dient. Durch eine Wiederholung desselben Verfahren erhält man endlich in der Vorlage Cadmium, was nur einige Procente Zink enthält. Den Grad seiner Reinheit erkennt man leicht unter dem Hammer; ein kleiner Zinkgehalt reicht hin, um dem Cadmium seine Geschmeidigkeit zu nehmen. Zur völligen Reinigung muß man das Metall in Chlorwasserstoffsäure lösen und durch ein Zinkblech fällen.

Zinn.

Aequivalent: S = 735,3

§ 933. Das Zinn des Handels ist niemals ganz rein, sondern enthält stets kleine Mengen von Arsenik und von einigen fremden Metallen; das reinste ist das Malacca-Zinn. Um völlig reines Zinn darzustellen, behandelt man das käufliche Zinn mit Salpetersäure; das Zinn wird dadurch in ein weißes unauflösliches Pulver verwandelt, nämlich Zinnsäure, die Verunreinigungen des Zinnes werden aufgelöst. Man wäscht die Zinnsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus, um alle fremde Substanzen fortzuschaffen; worauf man dieselbe durch Erhitzen im Kohlentiegel reducirt.

Das Zinn ist ein weißes Metall im Glanz und Ansehn dem Silber ähnlich. Es besitzt einen gewissen Geschmack und einen bestimmten Geruch, der zumal hervortritt, wenn man das Metall einige Zeit zwischen den Fingern gehalten hat. Das Zinn ist sehr geschmeidig und läßt sich zu dünnen Blättern ausschlagen; bei 100° ist seine Geschmeidigkeit noch größer als bei gewöhnlicher Temperatur. Seine Zähigkeit ist dagegen unbedeutend, denn ein Draht von 2 Millim. Dicke reißt schon bei einer Belastung von 24 Kil. Beim Biegen dieses Metalles hört man

ein eigenthümliches Geräusch. Dieses sogenannte Schreien des Zinns hängt von der inneren krystallinischen Structur desselben ab. Die krystallinischen Theilchen reiben sich auf einander beim Biegen des Zinns. Die Stelle, welche gebogen wird erwärmt sich dabei, was bei mehrmals wiederholtem Biegen selbst in der Hand fühlbar wird.

Das Zinn schmilzt bei 228°; in der Weißglühhitze verdampft es merklich, aber diese Dämpfe haben nur eine schwache Tension, so daß der Gewichtsverlust, den das Zinn im Gebläsefeuer erleidet nur sehr unbedeutend ist. Es hat ein großes Bestreben krystallinisch zu werden; seine krystallinische Structur erkennt man leicht, wenn man das Zinn nur oberflächlich mit einer Säure ätzt, welche die äußere Haut fortnimmt. Das Metall zeigt dann ein Moiré in Folge der ungleichen Reflexion des Lichtes nach verschiedenen Richtungen durch die Stücke von Krystallblättern, welche durch die Säure bloßgelegt sind. Das Zinn läßt sich auch krystallisiren, wenn man mehrere Kilogr. desselben schmilzt und in einem erhitzten Sandbade langsam erkalten läßt. Sobald sich an der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, durchbohrt man diese mit einer glühenden Kohle und läßt den Rest des flüssigen Metalles ausfließen. An den Gefäßwänden findet man dann oft ziemlich große Krystalle, die aber selten scharf ausgebildet sind.

In langen glänzenden Prismen, von noch unbestimmter Form, kann man das Metall auf galvanischem Wege erhalten. Man gießt in ein Glas eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür, und auf diese vorsichtig, so daß sich beide nicht mischen, eine Schicht reinen Wassers. Man läßt nun ein Zinkblech durch beide Schichten hinabreichen; die Zinkplatte bedeckt sich bald mit schönen Krystallen von sehr glänzendem Zinn.

Die Dichtigkeit des Zinns ist 7,29; durch Hämmerung nimmt sie nicht merklich zu. Das Zinn läßt sich nicht pulvern im Mörser, weil es zu geschmeidig ist. Will man sehr fein zertheiltes Zinn haben, so muß man sich entweder der Zinnfeile bedienen, oder der sehr dünnen Zinnblättchen, des Stanniols oder des unächten Blattsilbers. Es läßt sich aber auch auf

folgende Weise recht fein zertheilen: man schmilzt Zinn in einer Schaale und schlägt es nun mit einem groben Pinsel bis es völlig erkaltet ist. Bei gutem Schlagen fallen die so erhaltenen Kügelchen sehr klein aus.

Das Zinn verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich an der Luft. Bei der Schmelzhitze bedeckt es sich aber rasch mit einer grauen Haut, die ein Gemenge von Zinnoxydul mit Zinnsäure ist. Bei höherer Temperatur geht die Oxydation rascher vorwärts; bei Weißglühhitze erfolgt eine wahrhafte Verbrennung mit weißer Flamme. Das Zinn zersetzt den Wasserdampf bei Rothglühhitze, und verwandelt sich in Zinnsäure.

Chlorwasserstoffsäure löst das Zinn unter Wasserstoffgasentwickelung. Verdünnte Schwefelsäure löst es nur in der Hitze unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, aber auch da nur langsam. Concentrirte Schwefelsäure mit Zinn erhitzt giebt schweflige Säure und schwefelsaures Zinnoxydul. Salpetersäure entwickelt dabei sehr reichlich Stickoxydgas. Wendet man verdünnte Säure an, so erfolgt die Umwandlung des Zinns in Zinnsäure ohne Gasentwickelung. Wasser und Säure zersetzen sich gleichzeitig und es entsteht salpetersaures Ammoniumoxyd (§ 122). In höchst concentrirter Salpetersäure, d. h. im Monohydrate, NO^5+HO, wird das Zinn gar nicht angegriffen und das Metall behält vollkommen seinen Glanz. Läßt man dann aber nur ein paar Tropfen Wasser dazukommen, so erfolgt die Zersetzung der Salpetersäure mit solcher Heftigkeit, daß die Masse oft aus dem Gefäße geschleudert wird.

Königswasser löst das Zinn leicht auf und man erhält, bei vorwaltender Chlorwasserstoffsäure, eine Lösung von Zinnchlorid.

Das Zinn zersetzt das Wasser bei Anwesenheit fixer Alkalien. Beim Erhitzen von Zinn in einer Lösung von Kali oder Natron bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas, zinnsaures Alkali.

Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff.

§ 934. Man kennt zwei bestimmte Oxyde des Zinns: das Zinnoxydul, SnO;

das Zinnbioxyd SnO^2 oder die Zinnsäure.

Diese beiden Oxyde können sich mit einander verbinden und geben so mehrere Verbindungen, die nach ihrer Totalzusammensetzung betrachtet, als intermediäre Oxyde angesehn werden könnten.

Zinnoxydul, SnO.

§ 935. Man bereitet das Zinnoxydul durch Fällung einer Lösung von Zinnchlorür mit kohlensaurem Ammoniak; unter Entweichen von Kohlensäure entsteht ein weißer gelatinöser Niederschlag von Oxydulhydrat. Erhitzt man diesen in der Flüssigkeit zum Sieden, so verwandelt er sich in graues pulveriges wasserfreies Oxydul. Dieses zieht aber an der Luft höchst begierig Sauerstoff an und geht in Bioxyd über. In einem dichteren und beständigeren Zustande erhält man es, wenn man eine Lösung von Zinnchlorür mit Aetzkali fällt. Das Oxydulhydrat löst sich nun im überschüssigen Kali zu einem wirklichen Salze auf, worin es die Rolle einer Säure spielt. Erhitzt man aber die Lösung zum Sieden, so zerfällt diese Verbindung; das Oxydul fällt in kleinen schwarzen Krystallen nieder, die gewaschen, getrocknet und unverändert aufbewahrt werden können. Wenn diese Substanz im Oelbade etwa auf 250° erhitzt wird, so nimmt sie beträchtlich an Volumen zu und verwandelt sich in eine Masse kleiner brauner Blättchen, die sich mild anfühlen. Das Oxydul hat bei dieser Umwandlung keinen Gewichtsverlust erlitten, so daß dieselbe nur von einer Molekularumsetzung, wahrscheinlich durch eine Aenderung des Krystallsystems bedingt wird. Man kann diese braune Modification direkt erhalten, wenn man eine Lösung von Zinnchlorür mit überschüssigem Ammoniak fällt und die Lösung sieden läßt. Wird die Lösung des Oxyduls in Kali unter der Luftpumpe verdampft, so giebt sie schwarze Krystalle der ersten Modification. Läßt man aber eine Lösung von Zinnoxydul in Kali rasch stark einkochen, so zersetzt sich das Oxydul in metallisches Zinn, welches sich abscheidet, und in Zinnsäure die in Kali gelöst bleibt:

$$2(KO.SnO) = Sn + KO.SnO^2 + KO.$$

Endlich kann man das Zinnoxydul noch in Form eines rothen Pulvers erhalten, wenn man Zinnchlorür durch Ammoniak zersetzt, dann die Flüssigkeit einige Augenblicke sieden läßt und sie nun bei gelinder Wärme abdampft. Das Oxydul verwandelt sich in kleine schön rothe Körner, die aber schon durch einfaches Reiben mit einem harten Körper in braunes Oxyd verwandelt werden.

Wird das Zinnoxydul an der Luft erhitzt, so verglimmt es wie Zunder und verbrennt zu Bioxyd:

Das Zinnoxydul SnO besteht aus:

Zinn	88,03
Sauerstoff	11,97
	100,00

Das Aequivalent des Zinns ist demnach: 735,3.

Zinnsäure oder Zinnbioxyd, SnO^2.

§ 936. Die Zinnsäure, gewöhnlich kurz Zinnoxyd genannt, existirt in zwei isomerischen Modificationen, die sich von einander sehr bestimmt durch ihre chemischen Eigenschaften unterscheiden. Die erste Modification, die man Metazinnsäure genannt hat, ist das weiße Pulver, welches man durch Einwirkung der Salpetersäure auf Zinn erhält. Die zweite, die Zinnsäure, entsteht bei der Zersetzung des Zinnchlorids mit Wasser, und bei der Zersetzung eines löslichen zinnsauren Salzes durch eine Säure. Die Metazinnsäure kommt in der Natur krystallisirt vor, in schönen, sehr glänzenden Krystallen, die dem zweiten Krystallsysteme angehören; sie sind meist dunkelbraun gefärbt, ihr Pulver ist gelblichweiß. Man erhält denselben Körper im hydratischen Zustande bei der Oxydation des Zinns mit Salpetersäure, durch Glühen jenes weißen Pulvers entsteht wasserfreie Metazinnsäure; das Hydrat ist SnO^2+2HO, wenn es nur an der Luft getrocknet wurde; bei 100° getrocknet, verliert es die Hälfte des Wassers.

Durch Erhitzen für sich wird die Metazinnsäure nicht zersetzt; aber sie wird leicht zu Metall reducirt in Berührung mit

Kohle und brennbaren Gasen. Die Metazinnsäure ist in Wasser, in verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich merklich auf und die Verbindung wird nicht zerstört, wenn man ihr Wasser zusetzt. Erst beim Erhitzen zum Sieden wird die Metazinnsäure hydratisch, SnO^2+2HO abgeschieden. Mit Chlorwasserstoffsäure giebt sie eine Lösung von Zinnchlorid, $SnCl^2$.

Die Metazinnsäure giebt mit den Alkalien krystallisirbare Salze. Schon in der Kälte löst sie sich leicht in Kalilauge auf; wenn man der Lösung Stücke von Kali zusetzt, so scheidet sich das metazinnsaure Kali in Form einer krystallinischen Kruste aus. Man breitet diese Krystalle auf einer unglasirten Porcellanfläche aus, welche die Mutterlauge einsaugt. Ihre Formel ist: $KO.5SnO^2+4HO$. Das metazinnsaure Natron ist ganz analog zusammengesetzt. Man darf danach annehmen, daß das Aequivalent der Metazinnsäure in ihren neutralen Salzen nicht SnO^2, sondern Sn^5O^{10} ist. Das metazinnsaure Kali löst sich im Wasser unzersetzt auf; läßt man nun aber die Lösung verdunsten, so krystallisirt sie nicht wieder, sondern trocknet syrupförmig ein. Bei Rothglühhitze wird die Verbindung zersetzt in wasserfreie Metazinnsäure und Kali, welches nachher allein durch Wasser ausgezogen wird. Versetzt man die Lösung eines metazinnsauren Alkalis mit einer Säure, so fällt die Metazinnsäure nieder als eine gelatinöse Masse, die mehr Wasser zu enthalten scheint als das pulverige Hydrat $Sn^5O^{10}+10HO$. Dieser gelatinöse Niederschlag löst sich in Ammoniak, während jenes pulverige Hydrat sich nicht darin löst. Erhitzt man den gelatinösen Niederschlag in der Flüssigkeit, so wird er schon in der Siedehitze unlöslich in Ammoniak.

Die Zinnsäure wird erhalten, wenn Zinnchlorid durch Wasser, oder wenn ein lösliches zinnsaures Salz durch eine Säure zersetzt wird. Sie bildet einen weißen gelatinösen Niederschlag, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure, welche die Metazinnsäure nicht lösen. Unter der Luftpumpe getrocknet ist sie $= SnO^2+HO$. Eine geringe Temperaturerhöhung reicht hin, um die Zinnsäure,

selbst unter Beibehaltung ihres Wassers in Metazinnsäure zu verwandeln.

Die Zinnsäure ist leicht löslich in alkalischen Lösungen. Die Kalilösung derselben giebt beim Abdampfen unter der Luftpumpe schöne farblose, durchsichtige Krystalle von der Formel: $KO.SnO^2+4HO$. Man sieht hieraus, daß hier das Sättigungsvermögen der Zinnsäure 5mal so groß ist, als das der Metazinnsäure. Jenes Salz erhält man auch durch Schmelzen der Metazinnsäure mit Kalihydrat im Ueberschusse in einem Silbertiegel. Die Metazinnsäure wird hier also in Zinnsäure verwandelt. Die vollendete Umwandlung der Metazinnsäure erkennt man leicht, wenn man eine herausgenommene Probe der geschmolzenen Masse in wenig Wasser löst und hiezu überschüssige Salpetersäure hinzusetzt. Die anfangs gefällte Zinnsäure löst sich in der sauren Flüssigkeit wieder auf. Wenn etwas Metazinnsäure beim Schmelzen unverändert geblieben wäre, so würde sie dann ungelöst bleiben. Das zinnsaure Kali verliert zwar beim Erhitzen sein Wasser, aber es wird dann nicht zersetzt, wie das metazinnsaure Salz, sondern es löst sich unverändert wieder auf.

§ 937. Das Zinnoxydul bildet mit der Zinnsäure mehrere Verbindungen, die zum Theil als intermediäre Oxyde betrachtet sind. Wenn man Metazinnsäurehydrat mit einer concentrirten Auflösung von Zinnchlorür digerirt, so wird die Auflösung stark sauer und die Metazinnsäure verwandelt sich in ein gelbes Pulver, welches als ein metazinnsaures Zinnoxydul angesehn werden kann, es entspricht der Formel $SnO.S^5O^{10}+4HO$. Ein zinnsaures Zinnoxydul $SnO.SnO^2$ erhält man durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in einer Auflösung von Zinnchlorür.

Zinnoxydulsalze.

§ 938. Nur wenige Salze sind von dieser Basis bekannt. Schwefelsaures Zinnoxydul erhält man durch Sättigung von warmer verdünnter Schwefelsäure mit frischgefälltem und noch nassem Zinnoxydulhydrat. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich kleine farblose Krystallblättchen ab. Dies Salz,

$SnO.SO^3$ ist in kaltem Wasser leicht und unzersetzt löslich; aber in der Wärme wird daraus ein basisches Salz abgeschieden. Das schwefelsaure Zinnoxydul giebt mit den schwefelsauren Alkalien Doppelsalze, die weniger leicht zersetzbar und leichter krystallisirbar sind, als das einfache schwefelsaure Salz.

Salpetersaures Zinnoxydul kann man in Auflösung erhalten, wenn man Zinnoxydulhydrat in schwacher Salpetersäure auflöst; versucht man die Lösung abzudampfen, so bildet sich Zinnsäure.

Salze in denen Zinnsäure und Metazinnsäure als Base auftreten.

§ 939. Wie wir gesehen haben, verbindet sich die Metazinnsäure mit den concentrirten Säuren, und Zinnsäure löst sich selbst in schwachen Säuren auf. Es entstehn wirkliche Salze, worin diese Säuren als Basen auftreten. Indessen sind dieselben bisher noch sehr unvollkommen untersucht.

Verbindungen des Zinns mit Schwefel.

§ 940. Das Zinn bildet mit dem Schwefel zwei Verbindungen; die erste, SnS, entspricht dem Oxydul, SnO; die zweite SnS^2 entspricht der Zinnsäure SnO^2.

Das Zinnsulfuret, erhält man durch Rothglühen eines Gemenges von Zinnfeile mit Schwefelpulver in einem irdenen Tiegel. Die geschmolzene Masse wird herausgenommen, gepulvert und nochmals mit Schwefel gemengt und zum Rothglühen erhitzt. So erhält man es als eine dunkelgraue Masse, die sich in sehr glänzende breite krystallinische Blätter spalten läßt. Dasselbe Sulfuret fällt wasserhaltig nieder, wenn eine Auflösung von Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird; es stellt einen dunkelbraunen, fast schwarzen Niederschlag dar. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst das Zinnsulfuret unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf; aber verdünnte Säure hindert die Fällung des Zinnsulfurets aus einer Zinnchlorürlösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht.

Zinnchlorid, $SnCl^2$, giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfid, SnS^2. Leitet man Schwefelwasserstoffgas und Dämpfe von wasserfreiem Zinnchlorid durch ein dunkelrothglühendes Rohr, so setzt sich das Zinnsulfid in sehr glänzenden, schön goldgelben, krystallinischen Blättchen ab. Denselben Körper stellt man seit einiger Zeit fabrikmäßig auf trocknem Wege dar; er dient, unter dem Namen Musivgold, zum Bronziren von Holz. Man bereitet es folgender Maßen: Ein Amalgam von 12 Th. Zinn und 6 Th. Quecksilber wird in einem Mörser gepulvert und mit 7 Th. Schwefelblumen und 6 Th. Salmiak gemengt. Das Gemenge wird in eine langhalsige Retorte gebracht, und in einem Sandbade allmählig bis zum dunklen Rothglühen erhitzt. Schwefel, Salmiak, Zinnober (Schwefelquecksilber) und Zinnchlorür sublimiren und verdichten sich im Halse und an der oberen Wölbung der Retorte; am Boden derselben bleibt das Zinnsulfid oder das Musivgold als eine sehr leichte, goldgelbe Masse zurück, die aus einem Haufwerk von kleinen Krystallschuppen besteht. Der dabei stattfindende Proceß ist ziemlich verwickelt. Das sehr fein zertheilte Zinn verbindet sich bei wenig erhöhter Temperatur mit Schwefel zu Sulfid; aber das so gebildete Zinnsulfid ist amorph und ermangelt des krystallinisch-schuppigen Gefüges, wodurch es allein technisch brauchbar wird. Bei stärkerem Erhitzen würde es die Hälfte seines Schwefels verlieren und in Sulfuret verwandelt werden. Durch den zugesetzten Salmiak wird nun die zu große Erhitzung vermieden, weil dieser sich vor dem Rothglühen verflüchtigt und dabei eine beträchtliche Menge Wärme bindet; dieser erleichtert auch die Sublimation und Krystallisation des Musivgoldes, was durch diesen Dampf fortgerissen wird.

Verbindungen des Zinns mit Arsenik.

§ 941. Zinn und Arsenik verbinden sich leicht und in jedem Verhältnisse mit einander; diese Verbindungen sind sehr spröde und von krystallinischem Gefüge; in Chlorwasserstoff-

säure lösen sie sich unter Entwickelung eines Gemenges von Wasserstoffgas mit Arsenikwasserstoffgas.

Verbindungen des Zinns mit Chlor.

§ 942. Zinn bildet mit Chlor zwei Verbindungen: Zinnchlorür. Sn Cl, und Zinnchlorid, Sn Cl^2, entsprechend dem Oxydul Sn O, und der Zinnsäure Sn O^2.

Das Zinnchlorür erhält man durch Auflösung von Zinn in kochender concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wobei Wasserstoffgas entwickelt wird. Es wird fabrikmäßig dargestellt für den Bedarf der Färbereien.

Man läßt dort in großen Retorten aufgerollte Zinnstäbe oder besser gekörntes Zinn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure sieden. Die gesättigte Lösung wird abgegossen und zur Krystallisation verdampft. Die so erhaltenen Krystalle, das Zinnsalz des Handels, haben die Formel: Sn Cl.+2 HO.

In wenig Wasser löst sich das Zinnchlorür unverändert auf; ein größerer Zusatz von Wasser zersetzt es aber und bewirkt die Ausscheidung von SnCl+SnO. Hatte man dem Wasser vorher etwas Salmiak, Weinstein oder Salzsäure zugesetzt, so löst es sich klar auf.

Das krystallisirte Zinnchlorür giebt beim Erhitzen in einer Retorte leicht sein Wasser ab; dabei wird aber stets eine kleine Portion des Chlorürs zersetzt unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Bei Rothglühhitze destillirt dann unzersetztes Chlorür. Das Zinnchlorür bildet mit Chlorkalium und Chlornatrium leicht krystallisirbare Doppelchlorüre.

Das Zinnchlorür zieht den Sauerstoff sehr begierig an; schon an der Luft absorbirt es dies Gas; sehr vielen Oxyden entzieht es ihren Sauerstoff entweder ganz oder theilweise, so daß sie entweder zu einem niedrigeren Oxyde oder zu Metall reducirt werden. Quecksilber und Silber werden dadurch leicht metallisch gefüllt; Eisensesquioxyd und Kupferoxyd werden zu Oxydul reducirt.

§ 943. Das Zinnchlorid, $SnCl^2$, entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Zinn. Die Verwandtschaft beider Körper zu einander ist so groß, daß sich Zinnfeile entzündet, wenn man sie in eine Flasche streut, die mit trocknem Chlorgase gefüllt ist. Um es in etwas größerer Menge zu erhalten, bringt man Zinn in eine tubulirte Glasretorte, die mit einer gut abgekühlten Vorlage verbunden ist; durch den Tubulus läßt man einen Strom von trockenem Chlorgas eintreten. Das Zinn verbindet sich unmittelbar mit dem Chlor, bei geringer Erwärmung geht das Zinnchlorid in die Vorlage über. Da es meistens durch überschüssiges Chlor gelb gefärbt ist, so befreit man es davon durch Schütteln mit etwas Zinnfeile oder etwas Zinnchlorür, worauf es noch einmal destillirt werden muß. Man kann es auch dadurch erhalten, daß man in einer Glasretorte ein Gemenge von 1 Th. Zinnfeile mit 5 Th. Quecksilberchlorid (oder Aetzsublimat) destillirt.

Das Zinnchlorid bildet eine farblose Flüssigkeit, deren Dichtigkeit = 2,28 ist und die bei 120 ° siedet; ihre Dampfdichte ist 9,2.

An der Luft stößt sie einen dicken weißen Rauch aus, weil das wasserfreie Chlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Tension hat; die von ihm gebildeten Dämpfe verbinden sich aber mit dem Wasserdampfe der Luft und bilden ein festes wasserhaltiges Chlorid, welches bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Tension mehr besitzt und sich deßhalb als ein Nebel niederschlägt. Läßt man in das wasserfreie Chlorid ein paar Tropfen Wasser fallen, so hört man ein Geräusch als ob man ein glühendes Eisen in Wasser taucht. Das Chlorid verbindet sich in diesem Falle mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung und das wasserhaltige Chlorid, $SnCl^2 + 5HO$, setzt sich in schönen Krystallen ab.

Das wasserhaltige Zinnchlorid erhält man auch durch Auflösung von Zinn in Königswasser, welches überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthält, oder auch indem man Chlorgas durch eine Auflösung von Zinnchlorür leitet. Das wasserhaltige Zinn-

chlorid löst sich in einer geringen Menge Wasser unzersetzt; bei Zusatz von viel Wasser wird Zinnsäurehydrat ausgeschieden, falls man nicht das Wasser etwas durch Salzsäure angesäuert hat.

In der Hitze wird das hydratische Zinnchlorid zersetzt; Chlorwasserstoff entweicht und Metazinnsäure bleibt zurück. Beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure verliert es sein Wasser und wasserfreies Chlorid geht als Destillat über.

Das wasserfreie Chlorid kannten schon die alten Alchemisten unter dem Namen: **Liquor fumans Libavii.**

In der Färberei findet noch eine Auflösung von Zinnchlorid unter dem Namen: Composition oder Physik Anwendung; man erhält sie durch Auflösen von Zinn in Salzsäure, der man nach und nach Salpetersäure zusetzt, wobei man jedoch Erwärmung der Flüssigkeit und Ueberschuß an Salpetersäure, der sich durch Fällung von Zinnsäurehydrat zu erkennen giebt, vermeiden muß.

Zinnchlorid verbindet sich mit vielen Metallchloriden zu krystallisirbaren Doppelchloriden, die alle 1 Aeq. Zinnchlorid auf 1 Aeq. des anderen Chlormetalles enthalten.

Hierher gehört das sogenannte Pinksalz der Färber, Ammoniumzinnchlorid, $NH^4Cl + SnCl^2$, was als weißes Pulver niederfällt, wenn eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür mit Salmiaklösung vermischt wird. Es läßt sich unzersetzt in farblosen Oktaëdern sublimiren. Beim Kochen einer verdünnten Lösung desselben wird alles Zinn als Zinnsäurehydrat gefällt.

Das wasserfreie Zinnchlorid bildet mit Schwefelwasserstoff unter Entwicklung von Chlorwasserstoff eine gelbe Flüssigkeit, $Sn^3Cl^4S^2$, worin also $\frac{1}{3}$ des Chlors durch Schwefel ersetzt ist. Wasser fällt daraus Zinnsulfid. Mit Phosphorwasserstoffgas verbindet sich das Zinnchlorid zu einem gelben Körper, $PH^3 + SnCl^2$ (oder wohl $PH^3 + 3SnCl^2$).

Unterscheidungs-Merkmale für die löslichen Zinnverbindungen.

§ 944. Das Zinn bildet zwei Reihen löslicher Verbindungen: 1° diejenigen, welche dem Oxydul Sn O entsprechen, wozu das Chlorür gehört; 2° die der Zinnsäure und dem Zinnchlorid entsprechenden Verbindungen.

Charakter der Zinnoxydulsalze.

§ 945. Die Salze des Zinnoxyduls mit ungefärbten Säuren sind farblos; sie röthen stets Lackmus; wenn sie sich in wenig Wasser auflösen können, so werden sie durch viel Wasser unter Abscheidung eines weißen basischen Salzes zersetzt, was durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure vermieden werden kann.

Aetzende Alkalien fällen daraus weißes Oxydulhydrat, in der Kälte löslich im überschüssigen Alkali; beim Kochen wird es aber wieder als ein schwarzes Pulver gefällt. Ammoniak bringt darin auch einen weißen Niederschlag hervor, ohne ihn aber bei Ueberschuß wieder zu lösen.

Kohlensaure Alkalien geben ebenfalls einen weißen Niederschlag, überschüssig zugesetzt, lösen sie denselben aber nicht wieder auf. Beim Kochen wird der weiße Niederschlag geschwärzt.

Schwefelwasserstoff fällt die Zinnoxydulsalze dunkelbraun. Die Sulfhydrate der Alkalien geben damit einen schmutzigweißen Niederschlag, der sich in einem großen Ueberschusse des Reagens wieder auflöst.

Kaliumeisencyanür giebt damit einen weißen Niederschlag.

Quecksilbersalze werden von Zinnchlorür und Zinnoxydulsalzen reducirt, es bildet sich ein schwarzgrauer Niederschlag von sehr fein zertheiltem Quecksilber, welches sich beim Umrühren zu metallischen Tröpfchen vereinigt.

Goldchlorid giebt mit sehr verdünnten Zinnoxydullösungen einen purpurfarbigen Niederschlag, Cassius Goldpurpur; in concentrirteren Lösungen erscheint der Niederschlag braun.

Eisen- oder Zink-Blech fällt das Zinn in kleinen grauen Metallflittern, die unter dem Polirstahl die Farbe und den Glanz des gewöhnlichen Zinns annehmen.

Charaktere der löslichen Zinnverbindungen, welche der Zinnsäure entsprechen.

§ 946. Die wässrige Lösung des Zinnchlorids reagirt stark sauer, durch starke Verdünnung wird daraus weißes Zinnsäurehydrat gefällt.

Kali, Natron und Ammoniak geben einen weißen im Ueberschuß löslichen Niederschlag. Die dann zum Kochen erhitzte Lösung giebt keinen schwarzen Niederschlag, wie die Zinnoxydulsalze.

Kohlensaure Alkalien geben unter Entwickelung von Kohsäure einen weißen Niederschlag, der sich nicht im überflüssigen kohlensauren Alkali löst und beim Kochen nicht schwarz wird.

Kaliumeisencyanür giebt erst nach einiger Zeit einen weißen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff giebt einen schmutzig gelben Niederschlag, der sich erst nach einiger Zeit einstellt. Die Sulfhydrate der Alkalien geben in sauren Lösungen denselben gelben Niederschlag; im Ueberschuß zugesetzt, lösen sie ihn wieder auf.

Goldchlorid giebt damit keinen Niederschlag.

Quecksilbersalze werden nicht dadurch reducirt.

Eisen und Zink fällen das Zinn metallisch.

Bestimmung des Zinns; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 947. Das Zinn wird stets als geglühte Zinnsäure gewogen und berechnet. Bisweilen fällt man das Zinn als Sulfuret. Dieses wird dann aber durch Rösten im Platintiegel in Zinnsäure verwandelt; wobei man aber vor dem Glühen ein Paar Tropfen Salpetersäure zusetzen muß, um der Abscheidung von metallischem Zinn vorzubeugen, wodurch der Platintiegel rasch angegriffen werden würde. Wenn nach beendigtem Rösten der Tiegel erkaltet ist, so setzt man etwas kohlensaures Ammoniak hinzu, und erhitzt von Neuem, um die letzten Spuren von anhängender Schwefelsäure leicht zu verjagen.

Das Zinn läßt sich von allen bisher betrachteten Metallen mit Ausnahme des Cadmium, leicht trennen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen. Die mit Schwefelwasserstoffgas völlig gesättigte Lösung läßt man in einem verschlossenem Gefäße einige Zeit stehen, worauf man sie einige Stunden bei 50—60 ° an der Luft digerirt. Man sammelt dann den Niederschlag auf dem Filter und verwandelt ihn, wenn er reines Schwefelzinn ist, durch Behandlung mit Salpetersäure in Zinnsäure.

Enthielte der Niederschlag aber Schwefelcadmium, so würde dieses durch Salpetersäure leicht aufgelöst werden, während das Zinn als Zinnsäure zurückbleibt. Mit der Lösung des Cadmium würde man dann nach § 931 verfahren.

Der Zinn-Hüttenproceß

§. 948. Das einzige Zinnerz ist die Metazinnsäure oder das Zinnoxyd. Dieses Mineral findet sich an seinem ursprünglichen Lagerungsorte nur im Urgebirge; es tritt mitten im Granit in kleinen oft unregelmäßigen Gängen auf. Manchmal findet es sich auch in dem Sande, der von zerstörten Gebirgsmassen jener

Art abstammt. Die Hauptlagerstätten des Zinnerzes oder Zinnsteins sind in Sachsen, Böhmen, in England (im Cornwallis) und in Ostindien. In der Bretagne findet sich zwar auch ein Zinnoxyd-haltiger Sand, derselbe ist aber zu arm, als daß man ihn bisher mit Vortheil hätte ausbeuten können. Das gepochte Zinnerz-führende Gestein, sowie der zinnführende Sand werden zuerst auf Waschwerken vom tauben Gestein befreit. Das Zinnerz ist viel dichter und härter als das Gestein, folglich giebt es im Pochwerk nur wenig Staub und es setzt sich viel leichter ab, als das Gestein. Vermöge dieses doppelten Vortheils läßt sich noch ein Zinnsand mit Vortheil waschen, der nur ½% Zinn enthält.

Das gewaschene Erz besteht aus Zinnoxyd und einigen Erzen von großer Dichtigkeit, wie Schwefelmetallen, Schwefelarsenikmetallen, Eisenglanz u. s. w. Man röstet es entweder in Haufen oder im Ofen. Das Zinnoxyd erleidet dabei keine Veränderung, während die Schwefel- und Arsenikmetalle sich theilweise oxydiren und auflockern. Kommt das geröstete Erz nun wieder ins Pochwerk, so werden die gerösteten Theile leicht zerstampft, während das Zinnoxyd so gut wie unverändert bleibt. Durch erneutes Waschen des gepochten Erzes wird das beim Rösten Fremdartige leicht entfernt, und man erhält ein sehr reiches Erz, was oft mehr als 50% metallisches Zinn liefert.

In Sachsen schmilzt man das Erz in Schachtöfen von etwa 3 Meter Höhe (Fig. 515 und 516), die Schachtwände A bestehen aus Granitplatten. Die Sohle D wird von einem massiven Granitblocke gebildet, der passend ausgearbeitet ist und gegen die Ofenbrust, die Vorderseite ziemlich stark geneigt ist. Die geschmolzenen Massen fließen beständig in den äußern Tiegel B, der aus Granitplatten besteht, die innen mit Gestübbe bekleidet sind. Dieser Tiegel ist an seinem untern Theile mit einem Abstichloch versehen, das sich über einem gußeisernen Kessel C. öffnet.

Kohlen und Erz werden schichtenweise in den Ofen eingetragen. Zur Verstärkung des Feuers mündet die Düse eines Gebläses durch die Form O.

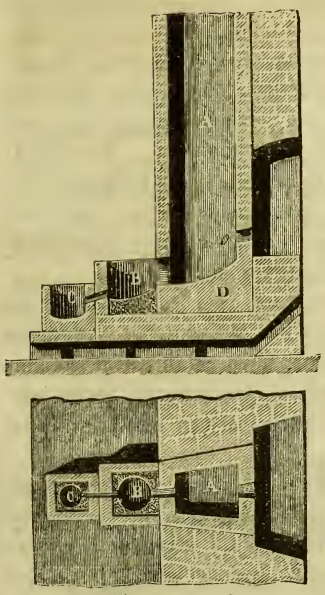


Fig. 515 u. 516.

Das Zinnoxyd wird durch das Kohlenoxydgas reducirt.

Die Gangart, meistens schon für sich leicht schmelzbar, giebt eine breiige Schlacke, die mit dem Zinn in den Behälter B abfließt. Dort wird die Schlacke von Zeit zu Zeit abgenommen. Wenn dann der Behälter B sich fast mit geschmolzenem Metall gefüllt hat, so wird es durch den Abstich nach C. abgelassen. Dort wird das flüssige Metall wiederholt mit einem grünen Holzstabe umgerührt, der sich dabei theilweise verkohlt, die gleichzeitig veranlaßte Gasentwickelung läßt die Unreinigkeiten aus dem flüssigen Metalle emporsteigen und ein Theil des eingemengten Oxydes wird zu Metall reducirt. Wenn sich das Metall fast auf seinem Schmelzpunkt abgekühlt hat, läßt man es absetzen, schöpft es dann mit eisernen Kellen aus und gießt es in Formen. Die obersten Metallschichten enthalten das reinste Zinn, am Boden sammelt sich der größte Theil der fremden Metalle an.

Da die Schlacken nicht zum völligen Flusse kommen, so halten sie viele Zinnkörner oder Zinngraupen zurück. Die reichsten Schlacken werden deshalb mit dem Erze verschmolzen. Die meisten Schlacken werden aber für sich in demselben Ofen geschmolzen, indem man dabei das Brennmaterial und den Wind verstärkt. Bei dieser Schmelzung werden die Schlacken dünnflüssiger und das Zinn wird aus ihnen besser ausgeschieden. Aber das so erhaltene Metall ist auch unreiner als das von der ersten Schmelzung. Man verkauft es als Zinn von geringerer Qualität.

§ 949. In England wird das aus den Zinnwäschen, den sogenannten Seifenwerken, stammende Erz einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Nur haben die Schachtöfen eine bedeutendere Höhe, die auf 5—6 Meter steigt. Zu Blockzinn wird nur die obere Schicht aus den Tiegeln ausgegossen; das am Boden befindliche Metall wird umgeschmolzen. Die Blöcke werden bisweilen etwas über 100° erhitzt, wo das Metall sehr spröde wird und nun von einer beträchtlichen Höhe zur Erde fallen gelassen, wobei es in kleine krystallinische Bruchstücke zerspringt, die im Handel als grain-tin vorkommen.

Das sogenannte Bergzinn, welches aus den Granitgängen stammt, ist viel unreiner als das der Seifenwerke. Nachdem es einmal gepocht und gewaschen ist, wird es in einem Flammofen geröstet. Es bilden sich dabei schwefelsaure Salze von Kupferoxyd und Eisenoxydul, die ausgewaschen und krystallisirt werden.

Das Mineral wird auf's Neue gewaschen und der so erhaltene Schlich auf der Sohle des Flammofens mit gepulverter Steinkohle erhitzt. Als Flußmittel für die Gangart setzt man noch etwas Kalk zu. Die Schlacken werden von Zeit zu Zeit abgelassen und endlich gießt man das Zinn, was sich im inneren Behälter gesammelt hat, in Formen.

Das so erhaltene Zinn muß nun raffinirt werden; dies geschieht durch das Saigern, indem man das Metall auf der Sohle eines Flammofens langsam schmelzen läßt. Das reine Zinn schmilzt zuerst und läuft auf der geneigten Sohle zur Abstichöffnung, wo es abgelassen wird. Auf der Sohle des Ofens bleibt eine Legirung von Zinn mit fremden Metallen zurück. Oft ist man zur vollkommneren Reinigung des Metalls genöthigt die Saigerung zu wiederholen.

§ 950. Das zu Geschirren verwandte Zinn wird meistens, um es weniger spröde zu machen, mit etwas Blei versetzt, die dazu angewandte Legirung enthält meistens 18% Blei.

Das Zinn wird auch in sehr dünnen Blättchen, als Stanniol viel verbraucht, theils zur Spiegelbelegung, theils zum Einwickeln von mancherlei Gegenständen. Um das Stanniol zu

schlagen, gießt man zuerst aus Zinn von bester Qualität dünne Platten, die bis zu 1 Millimeter Dicke ausgehämmert werden. Man legt nun 8—10 solcher Platten aufeinander und fährt fort mit Schlagen. Wenn sie dünn genug geworden sind, so schneidet man sie durch, legt die Hälften aufeinander, und schlägt weiter. So geht's fort, bis wohl 100 Blätter aufeinander liegen, die endlich äußerst dünn geworden sind.

Eine der wichtigsten Anwendungen des Zinns ist die zum Verzinnen des Eisenblechs, welches dadurch in Weißblech verwandelt wird (§ 847).

Titan.

Aequivalent: Ti = 301,55 (Berzelius). *)

§ 951. Das Titan findet sich verbunden mit Sauerstoff in mehreren Mineralien: der Rutil ist fast reine Titansäure; das Titaneisen bietet Gemenge oder Verbindungen von Titansäure und Eisenoxyd dar. Viele Eisenerze enthalten geringe Mengen von Titan. Die kupferrothen Würfel von metallischem Glanz, die man schon oft im Bodenstein von Eisenhohöfen gefunden hat, wurden bisher für metallisches Titan gehalten; erst kürzlich hat Wöhler entdeckt, daß weder diese Würfel, noch die kupferfarbige metallische Masse, die durch Glühen von Titanchlorid-Ammoniak in Ammoniakgas erhalten wird, metallisches Titan sind. (Vergl. darüber § 954 bis) Der einzige bekannte sichere Weg, um reines metallisches Titan zu erhalten, bleibt das Verfahren von Berzelius, nämlich Kaliumtitanfluorür (§ 953 bis) mit Kalium in einem bedeckten Platintiegel zu erhitzen, wo sich dann unter starker Feuererscheinung Titan reducirt.

*) Ti = 314,7 (Regnault).

Die erkaltete Masse wird mit vielem lauwarmen Wasser übergossen und die leichteren Theile damit abgeschlämmt; das Titan bleibt als ein schweres, dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver zurück, was bei starker Vergrößerung ganz die Farbe und den Glanz des Eisens zeigt, ohne alle Kupferfarbe, die auch unter dem Polirstahl nicht erscheint. Es verbrennt, in eine Flamme gestreut, noch hoch über derselben mit sehr glänzendem Sprühen. Schon bei 100° zersetzt es das Wasser unter schwacher Entwickelung von Wasserstoffgas. Salzsäure löst das Titan erst in der Wärme farblos auf unter lebhafter Wasserstoffentwicklung.

Verbindungen des Titans mit Sauerstoff.

§ 952. Man nimmt drei Verbindungen des Titans mit Sauerstoff an:

Das Titanoxyd, TiO,
Das Titansesquioxyd, Ti^2O^3,
Die Titansäure, TiO^2.

Die Titansäure ist darunter die wichtigste Verbindung. Sie findet sich in der Natur fast rein in drei Mineralien, die sich nicht bloß in ihrer Farbe, sondern auch durch verschiedene Krystallform und verschiedenes specifisches Gewicht unterscheiden: der Rutil in rothbraunen, rechtwinkligen, 4seitigen Prismen, deren Dichtigkeit =4,25 beträgt, der Brookit in geraden, rhombischen Prismen, gelbbraun, Dichtigkeit =4,15, und der Anatas in indigblauen oder braungelben, spitzen Quadratoktaëdern, deren Dichtigkeit =3,88 ist. Mit Eisenoxyd in wechselndem Verhältniß verbunden, findet sich die Titansäure im sogenannten Titaneisen. Der Rutil wird von Säuren und den Lösungen der Alkalien nicht verändert; in der Rothglühhitze wird er aber von ätzenden und kohlensauren Alkalien heftig angegriffen. Die Titansäure läßt sich in einem gelatinösen Zustande erhalten, worin sie sich mit Säuren verbinden kann. Man erhitzt zu diesem Zwecke fein gepulverten Rutil mit seinem 2—3fachen Gewichte Chlorbaryum in einem heftigen Gebläse-

feuer. Die geglühte Masse wird gepulvert und mit heißem Wasser vom überschüssigen, unzersetzten Chlorbaryum befreit. Der Rückstand besteht aus titansaurem Baryt und Eisenoxyd. Er wird in einer Porzellanschale mit concentrirter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis der größte Theil der überschüssigen Säure verflüchtigt ist. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf; den abgeschiedenen schwefelsauren Baryt filtrirt man ab. In der Auflösung befindet sich schwefelsaure Titansäure nebst schwefelsaurem Eisenoxyd in überschüssiger Schwefelsäure gelöst. Man fällt die Lösung mit überschüssigem Ammoniak, wodurch Titansäure und Eisenoxyd gefällt werden; man leitet nun Schwefelwasserstoff in die gefällte Flüssigkeit, das Eisenoxyd wird in schwarzes Schwefeleisen verwandelt, der ganze gelatinöse Niederschlag schwärzt sich; nachdem man einen Theil der Flüssigkeit abgegossen hat, setzt man nun eine Auflösung von schwefliger Säure hinzu, die das Schwefeleisen auflöst, indem sie es in unterschwefligsaures Eisenoxydul verwandelt. Wenn der Niederschlag vollständig entfärbt ist, so wird er abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen.

Die gelatinöse Titansäure löst sich in Säuren auf; erhitzt man die verdünnten Lösungen aber zum Sieden, so wird der größte Theil der Säure wieder gefällt. Wenn man die Säure allmählig erhitzt, so wird sie plötzlich auf einen Augenblick glühend, ehe der Tiegel selbst noch glühend ist; sobald dies Verglimmen der Säure stattgefunden hat, ist sie unlöslich in Säuren. Krystallisirbare Verbindungen der Titansäure mit Säuren sind nicht bekannt. Wird Titansäure mit Kali oder Natron geschmolzen, so nimmt die Masse beim Erkalten krystallinisches Gefüge an. Sobald man die Masse nun mit Wasser behandelt, so bleibt ein unlösliches, titansaures Alkali mit viel überschüssiger Titansäure zurück, während die alkalische Flüssigkeit nur sehr wenig Titansäure enthält.

Titansäure verwandelt sich beim Glühen im Kohlentiegel in einem starken Gebläsefeuer in eine schwarze Masse, die man als Titanoxyd, TiO, angesehen hat; indessen ist dieser Körper noch zu wenig untersucht.

Wird Titansäure in einem Strome von Wasserstoffgas sehr stark erhitzt, so verwandelt sie sich in ein schwarzes Pulver, dessen Zusammensetzung auf die Formel Ti^2O^3 führt. Dies Sesquioxyd entspräche dann dem Sesquichlorid, Ti^2Cl^3; aus diesem Chloride kann man das Sesquioxydhydrat durch Ammoniak als einen braunen Niederschlag erhalten, der sich aber schon unter Wasser rasch verändert, indem er zuerst schwarz, dann blau wird und endlich in weiße Titansäure übergeht. Bei dieser Verwandlung entwickelt sich gleichzeitig Wasserstoffgas. Durch Zersetzung des Titansesquichlorides mit Schwefelsäure erhält man ein schwefelsaures Titansesquioxyd, was aber sehr schwer krystallisirbar ist.

Verbindungen des Titans mit Chlor.

§ 953. Man kennt zwei Verbindungen des Titans mit Chlor: ein Sesquichlorür Ti^2Cl^3 und ein Bichlorid $TiCl^2$, welches der Titansäure TiO^2 entspricht.

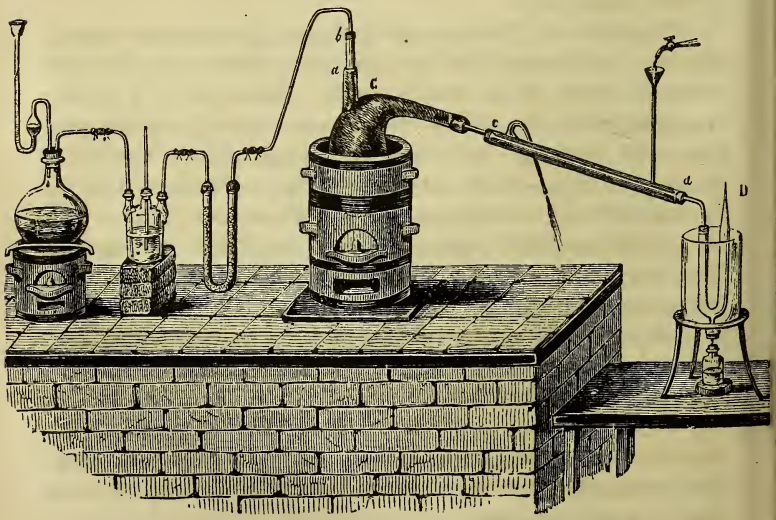


Fig. 517.

Das Titanbichlorid erhält man durch Rothglühen eines innigen Gemenges von Titansäure mit Kohle in einem Strome von Chlorgas. Dazu bedient man sich des Apparates Fig. 517, dessen schon oben (§ 245) bei der Darstellung von Chlorkiesel erwähnt wurde.

Man mengt Rutil, den man in ein feines, unfühlbares Pulver verwandelt hat, mit Kohle und macht das Gemenge mit etwas Oel zu einem Teige an, woraus man kleine Kugeln formt, die man in einem Thontiegel zum Rothglühen erhitzt. Die Kugeln, die dabei ihre Form behalten, bringt man in die irdene Retorte C, durch deren Tubulus a ein Porzellanrohr ab bis auf den Boden der Retorte reicht. Die Retorte wird in den Ofen eingesetzt und der Retortenhals mit dem Kühlapparat ca verbunden. Dann leitet man einen Strom von trockenem Chlorgas durch den Tubulus a b. Wenn der Apparat mit Chlorgas erfüllt ist, so erhitzt man die Retorte zum starken Rothglühen und fährt mit dem Durchleiten des Chlorgases fort; das Titanchlorid verdichtet sich dann im Kühlapparat. Es ist meistens von überflüssigem Chlorgas gelb gefärbt, auch enthält es Eisenchlorid. Das überschüssige Chlorgas wird durch Schütteln mit etwas Quecksilber entfernt, worauf man es durch Destillation aus einer Glasretorte vom Eisenchlorid befreit.

Das Titanbichlorid stellt nun eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit dar. Seine Dichtigkeit ist bei $0^{\circ} = 1{,}761$; es siedet bei 136°. Seine Dampfdichte ist $= 6{,}836$. Mit wenig Wasser verbindet es sich, wie das ihm ähnliche Zinnbichlorid, zu einer krystallisirten Verbindung. Durch einen größeren Zusatz von Wasser wird es zersetzt; weiße Titansäure wird ausgeschieden, die gebildete freie Chlorwasserstoffsäure hält dann einen Theil des Titanchlorids unzersetzt in Lösung. Die abgeschiedene Titansäure ist auch in mehr zugesetzter Chlorwasserstofffsäure löslich; läßt man die Lösung aber einige Zeit sieden, so scheidet sich wieder Titansäure aus und zwar in der sehr schwer löslichen Modification.

Leitet man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas durch Titanbichlorid, was auf 100° erwärmt ist und läßt man die ge-

mengten Dämpfe durch ein rothglühendes Porzellanrohr streichen, so erhält man an den Wänden des Rohrs dunkelviolette Krystallblättchen von Titansesquichlorür. Dieses ist an der Luft zerfließlich, seine Lösung ist violettroth und eins der kräftigsten Reduktionsmittel. Gold, Silber und Quecksilber werden dadurch aus ihren Lösungen metallisch gefällt; Eisensesquioxyd und Kupferoxyd werden dadurch zu Oxydul reducirt; selbst aus schwefliger Säure wird dadurch Schwefel abgeschieden.

Aus der Analyse des Titanbichlorids hat man das Aequivalentgewicht des Titans berechnet.

Verbindungen des Titans mit Fluor. (B.)

§ 953 bis. Das Titanbifluorid, TiF^2, erhält man durch Destillation der Titansäure mit Flußspath und rauchender Schwefelsäure in Platingefäßen als eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser verbunden, erhält man es in farblosen Krystallen, wenn man eine Lösung von Titansäure in Fluorwasserstoffsäure in Platingefäßen zur Syrupsconsistenz eindampft.

Werden die Krystalle mit viel Wasser in Berührung gebracht, so zerfallen sie in ein basisches Salz und eine saure Lösung, die der Kieselfluorwasserstoffsäure analog ist, nämlich: $HF + TiF^2$. Versetzt man diese Lösung von Titanfluorwasserstoffsäure mit Kali, bis der Niederschlag beständig zu werden anfängt, so giebt die dann abgedampfte Lösung beim Erkalten farblose, wasserfreie Krystallschuppen von Titanfluorkalium, $KF + TiF^2$; dieses Salz dient zur Darstellung des metallischen Titans.

Verbindung des Titans mit Schwefel.

§ 954. Die einzige bekannte Schwefelverbindung des Titans ist das Titansulfid, TiS^2. Es entsteht, wie das Zinnsulfid, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas bei 100° durch Titanbichlorid und darauf die gemengten Dämpfe durch

ein rothglühendes Glasrohr leitet. Die innere Glaswand bedeckt sich dabei mit metallglänzenden messinggelben Schuppen von Titanbisulfid.

Verbindungen des Titans mit Stickstoff. (B.)

§ 954 bis. Erst ganz neuerlich hat uns Wöhler drei verschiedene Verbindungen des Titans mit Stickstoff kennen gelehrt, und außer diesen eine Verbindung von Stickstofftitan mit Cyantitan, die man bisher für metallisches Titan hielt.

1) Einfach-Stickstofftitan oder Titanazotür TiN entsteht, wenn Titansäure in einem Strome von Ammoniakgas stark geglüht und erkalten gelassen wird. Es bildet ein dunkelviolettes Pulver, mit einem Stich ins Kupferfarbene. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Titansäure.

2) Zweidrittel Titanazotür, Ti^3N^2. Man erhält diesen Körper durch Sättigen von Titanchlorid mit trocknem Ammoniakgas und Erhitzen des so gebildeten weißen pulverigen Titanchlorid-Ammoniaks in einem Strome von Ammoniak. Es entweicht Salmiak und das zweidrittel Titanazotür bleibt in sehr glänzenden kleinen, dunkelrothen metallischen Schuppen zurück, die man bisher irriger Weise für metallisches Titan hielt, obgleich sie fast 30% Stickstoff enthalten. An der Luft erhitzt verbrennt es mit Funkensprühen zu Titansäure; auch von Salpetersäure wird es in Titansäure verwandelt.

3) Dreifünftel Titanazotür Ti^5N^3. Die vorige Verbindung Ti^3N^2 verliert beim Glühen im trocknem Wasserstoffgase einen Theil ihres Stickstoffs; indem Ammoniak entweicht, bleibt die neue Verbindung Ti^5N^3, in gold- oder messingfarbenen Blättchen zurück.

Eine Verbindung von Titancyanür mit drittel Titanazotür, $TiCy + 3Ti^3N$, findet sich häufig nach dem Verschmelzen titanhaltiger Eisenerze am Boden der Hohöfen beim Aufbrechen des Bodensteins in schön gelblichrothen metallglän-

zenden Würfeln, die man auch für reines metallisches Titan hielt, obgleich dieselben enthalten:

Titan	78,0
Stickstoff	18,1
Kohlenstoff	3,9
	100,0

Glüht man diese gelbrothen Würfel in Wassergas, so entwickelt sich Wasserstoffgas; leitet man dies Gas durch kaltes Wasser, so findet man nachher im Wasser Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure. Glüht man dieselben in trocknem Chlorgase, so erhält man Titanbichlorid, zugleich aber kleine schwefelgelbe Krystalle, die eine Verbindung von Titanbichlorid mit Cyanchlorid sind. Schmilzt man die Würfel feingepulvert mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniakgas und titansaures Kali. In Sauerstoffgas geglüht verglimmt das Pulver zu Titansäure; auch beim Erhitzen mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Queckſilber werden die sehr fein geriebenen Würfel unter starkem Funkensprühen und Reduction jener Metalle zersetzt; bei der dabei entwickelten außerordentlich hohen Hitze schmilzt selbst Kupfer in einer Glasröhre zu Kugeln.

Die Entstehung dieser merkwürdigen Cyanverbindung reiht sich an die öfter in Hohöfen beobachtete Bildung von Cyankalium. Künstlich erhält man jenen Körper durch heftiges langes Glühen von Kaliumeisencyanür mit Titansäure; die geschmolzene Masse läßt unter starker Vergrößerung deutlich kupferfarbene krystallinische Theilchen erkennen, nach dem Ausziehn der Masse mit Salzsäure, bleiben dieselben mit Kohle gemengt zurück.

Unterscheidungs-Merkmale für die Verbindungen des Titans.

§ 955. Man erkennt das Titan an den Eigenschaften der Titansäure, die bereits früher angegeben sind; außerdem ist noch zu bemerken, daß eine Boraxperle in der Oxydationsflamme die Titansäure farblos auflöst, in der Reductionsflamme

aber tief violettblau gefärbt wird. Enthält Titansäure etwas Eisen, so färbt sich die Phosphorsalzperle im Oxydationsfeuer tief braunroth. Das Bichlorür erkennt man hauptsächlich daran, daß es in Ammoniakgas geglüht ein metallglänzendes kupferrothes Pulver von $^2/_3$ Titanazotür hinterläßt.

Von dem Zinn, dem das Titan in vieler Beziehung ähnlich ist, läßt es sich vor dem Löthrohre leicht unterscheiden, indem die Zinnverbindungen, vor dem Löthrohre mit etwas Soda geschmolzen, sogleich ein Zinnkorn geben.

Bestimmung des Titans; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 956. Das Titan wird stets als geglühte Titansäure bestimmt. Um es von den bisher betrachteten Metallen zu scheiden, benutzt man bald die Unlöslichkeit der geglühten Säure in andern Säuren, bald die Flüchtigkeit des Titanbichlorids. Die Lösung der Titansäure in Chlorwasserstofffäure wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt; wodurch sie sich von vielen Metallen, wie Zinn, Blei, Kupfer u. s. w. scheiden läßt.

Tantal, Niobium, Pelopium.

§ 957. In einem finnländischen Mineral, dem Tantalit, wurde die Tantalsäure von Ekeberg entdeckt. In dem amerikanischen Columbit hatte schon früher Hatchett ein neues Metall erkannt, was er Columbium nannte; indessen verwechselte man lange die Metallsäuren des amerikanischen, wie des bayrischen Columbits mit Tantalsäure, bis H. Rose darin zwei besondere Metalle erkannte, die er Pelopium und Niobium nannte.

Nach H. Rose enthält auch der sibirische Yttrotantalit kein neues Metall, sondern Niobium, Wolfram u. s. w. während

R. Hermann behauptet, daß darin ein besonderes Metall, Ilmenium enthalten sei.

Alle diese seltenen Metalle haben indessen nur rein wissenschaftliches Interesse, weshalb wir nicht weiter auf ihre Betrachtung eingehen.

Blei.

Aequivalent: Pb = 1294,5.

§ 958. Das Blei, wie es im Handel vorkommt, ist oft schon sehr rein, was sich dann durch seine Biegsamkeit und große Geschmeidigkeit erkennen läßt. Ganz rein erhält man es durch Glühen von reinem krystallisirten salpetersaurem Bleioxyde in einem Kohlentiegel. Es hat eine bläulichgraue Farbe und auf einer frischen Schnittfläche einen lebhaften Metallglanz. Seine Dichtigkeit ist 11,445.

Das Blei ist sehr weich, so daß man es mit dem Messer schneiden kann, und es giebt auf Papier Spuren eines grauen Metallstrichs. Es ist schon in der Kälte sehr geschmeidig. Es läßt sich zu sehr dünnen Blättern schlagen und zu feinem Draht ausziehen. Diese feinen Metallfäden sind so biegsam und lassen sich knoten wie Hanffäden, sie haben aber wenig Festigkeit; ein Draht von 2 Millim. Dicke reißt schon bei 9 Kilogr. Belastung.

Das Blei schmilzt bei etwa 335°; bei Rothglühhitze verdampft es schon deutlich; destilliren läßt es sich aber doch nicht. Aus geschmolzenem Blei kann man nach demselben Verfahren wie beim Schwefel und Wismuth näher angegeben wurde, Krystalle erhalten, die jedoch selten scharf ausfallen, aber deutlich als Oktaëder zu erkennen sind.

An der Luft läuft das Blei bei gewöhnlicher Temperatur rasch an; dabei überzieht es sich aber nur mit einer äußerst zarten Haut, die man wohl als ein Suboxyd des Bleis angesehen hat. Wird das Blei aber an der Luft zum Schmelzen erhitzt, so oxydirt es sich rasch, zuerst läuft es an seiner Oberfläche mit Regenbogenfarben an, diese Haut verwandelt sich bald in ein gelbes Pulver. Bei Rothglühhitze geht dies rasch vorwärts. Das entstandne Oxyd, Pb O, schmilzt endlich und schützt, wenn es nicht abgegossen wird, das übrige Metall vor der oxydirenden Wirkung der Luft.

An feuchter Luft in Berührung mit sauren Dämpfen wird das Blei rasch oxydirt; die schwächsten Säuren, wie z. B. Kohlensäure, vermögen dies schon; sogar destillirtes Wasser wirkt hier als Säure, vermöge der Verwandtschaft des Wassers zum Bleioxyde. Eine Bleiplatte, die in Berührung mit der Luft in Wasser taucht, überzieht sich bald mit einer weißen Schicht von Oxydhydrat oder auch von basisch-kohlensaurem Bleioxydhydrat, welches oft unter der Lupe erkennbare kleine krystallinische Täfelchen bildet. Selbst das Wasser enthält dann etwas Bleioxydhydrat aufgelöst, so daß es von Schwefelwasserstoff geschwärzt wird. Wenn das Wasser aber auch nur wenig von einigen Salzen enthält, vorzüglich von schwefelsaurem Kalk, so erfolgt keine Oxydation. So erklärt sich, weßhalb unser Quell- und Brunnenwasser, wenn sie auch mit Blei in Berührung stehen, doch kein Blei aufgelöst halten.

Concentrirte siedende Chlorwasserstoffsäure greift das Blei nur langsam an. Verdünnte Schwefelsäure wirkt gar nicht darauf, wenn die Mitwirkung der Luft abgeschlossen ist. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Hitze darauf ein; es entweicht schweflige Säure und schwefelsaures Bleioxyd bleibt zurück. Salpetersäure löst das Blei am besten auf, schon bei gewöhnliger Temperatur löst sich das Blei darin unter Entwickelung rother Dämpfe auf; es löst sich als salpetersaures Bleioxyd.

Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff.

§ 959. Wir kennen drei bestimmte Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff:

das Suboxyd, Pb^2O;
das Oxyd, PbO;
das Bioxyd, PbO^2;

außerdem kann sich das Bleioxyd noch in mehreren Verhältnissen mit dem Bioxyde verbinden, ein solches intermediäres Oxyd ist die Mennige.

Bleisuboxyd, Pb^2O.

§ 960. Das Bleisuboxyd erhält man als ein schwarzes Pulver, wenn man oxalsaures Bleioxyd bei einer Temperatur von 300° in einem Oelbade oder in einem Bade von leichtflüssigem Metall erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Es entweicht dabei Kohlenoxyd und Kohlensäure:

$$2\,(PbO.C^2O^3) = Pb^2O + 3\,CO^2 + CO.$$

Einige Chemiker haben dies Suboxyd nur als ein Gemenge von metallischem Blei mit Bleioxyd betrachten wollen. Aus dem folgenden Verhalten ergiebt sich indessen, daß diese Ansicht irrig ist. Reibt man nämlich das Suboxyd mit Quecksilber zusammen, so nimmt dies daraus durchaus kein Blei auf; existirte aber metallisches Blei in dem Pulver, so würde dieses von Quecksilber aufgelöst werden. Ferner löst Zuckerwasser aus dem Suboxyde kein Bleioxyd auf, was ebenfalls erfolgen müßte, wenn Bleioxyd mit dem Metall wirklich nur gemengt wäre.

Wird das Suboxyd mit starken Säuren behandelt, selbst im verdünnten Zustande, so zersetzt es sich in Bleioxyd, was sich mit der Säure verbindet, und in metallisches Blei. Auch durch Erhitzen über 400° wird es auf dieselbe Weise zersetzt,

worauf dann aus der erhitzten Masse durch Quecksilber Blei und durch Zuckerwasser Bleioxyd ausgezogen wird.

Wird Bleisuboxyd an der Luft erhitzt, so verglimmt es wie Zunder und verwandelt sich dabei in Bleioxyd PbO.

Bleioxyd, PbO.

§ 961. Man erhält das Bleioxyd als ein gelbes Pulver, wenn man salpetersaures oder kohlensaures Bleioxyd durch Glühen zersetzt. Es schmilzt bei Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinisch blättrigen Masse. Im Handel nennt man das pulverige Oxyd Massicot, das geschmolzene aber Glätte oder Bleiglätte. In Rissen der Mauerung von Bleiöfen findet man das Bleioxyd oft in deutlichen Rhomboedern. Wird das Bleioxyd in thönernen Tiegeln geschmolzen, so wird die Tiegelmasse stark davon angegriffen, indem sich das Blei mit der Kieselsäure verbindet; nach einiger Zeit wird der Tiegel durchlöchert.

Bleioxydhydrat erhält man als einen weißen Niederschlag durch Fällung einer kalten Lösung eines Bleioxydsalzes mit Ammoniak; es löst sich in Kali, Natron und Ammoniak. Diese Lösungen setzen beim Verdunsten wasserfreies Bleioxyd in braungelben Blättern ab, ähnlich denen der Glätte. Auch Barytwasser und Kalkwasser können statt des Ammoniaks dienen. Fällt man eine concentrirte Lösung eines Bleisalzes mit siedender Kalkmilch, so setzt sich das Bleioxyd in kleinen sehr schweren Krystallen von schön rother Farbe ab. Leichter erhält man diese Krystalle, wenn man eine concentrirte Natronlauge mit überschüssigem Bleioxyd kochen und die Flüssigkeit erkalten läßt; erfolgt das Erkalten langsam, so behalten die Krystalle ihre schön rothe Farbe, erfolgt dies aber rasch, so werden sie gelb. Das Bleioxyd kann sich also mit sehr verschiedenen Farben darstellen; alle diese Varietäten finden sich unter der Glätte des Handels.

Bleioxyd verhält sich gegen starke Basen wie eine wirkliche Säure; seine Lösungen in den Alkalien muß man als Salz-

lösungen betrachten. Die Verbindung des Bleioxydes mit Kalk hat man sogar krystallisirt erhalten. Eine Auflösung von Bleioxyd in Kalkwasser oder Kalkmilch dient oft zum Schwarzfärben der Haare, was darauf beruht, daß das Bleioxyd auf den in der thierischen Substanz enthaltenen Schwefel einwirkt, wodurch schwarzes Schwefelblei entsteht. Dieselbe Lösung dient auch bei der Darstellung des künstlichen Schildpatt.

Das Bleioxyd enthält:

Blei	92,83
Sauerstoff	7,17
	100,00

Der erwiesene Isomorphismus mehrerer Bleiverbindungen mit den analogen Verbindungen von Baryt und von Kalk läßt keinen Zweifel über die Formel des Bleioxydes. Wir schreiben sie PbO und das Aequivalent des Bleis wird 1294,5.

Bleibioxyd, PbO^2.

§ 962. Das Bleibioxyd, oft Bleisuperoxyd oder braunes Bleioxyd oder auch Bleisäure genannt, erhält man durch Behandlung von Mennige mit verdünnter Salpetersäure; diese Säure löst das Bleioxyd der Mennige auf, während sie deren Bleibioxyd ungelöst zurückläßt in Form eines braunen Pulvers. Man muß den Rückstand wiederholt mit neuer Säure ausziehn, bis sich kein Blei mehr auflöst. Man trocknet das Bioxyd dann unter 100°. Es entsteht ebenfalls, wenn man überschüssiges Chlorgas über fein zertheiltes in Wasser suspendirtes Bleioxyd leitet, oder wenn man unterchlorigsaures Alkali in eine siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd schüttet; das niederfallende Bioxyd enthält aber etwas Chlorblei, was sich in Wasser schwer auflöst, weshalb es mehrmals mit Wasser ausgekocht werden muß.

Das Bleibioxyd enthält:

1 Aeq. Blei	1294,5	. . . .	86,67
2 „ Sauerstoff	200,0	. . . .	13,33
	1494,5		100,00

Das Bioxyd verliert beim Erhitzen die Hälfte seines Sauerstoffs und wird zu Bleioxyd. Das Bioxyd kann sich nicht mit Säuren verbinden. An die Säuren, die sich noch höher oxydiren können, giebt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab, worauf sich diese mit dem Bleioxyd verbinden. Es absorbirt schweflige Säure unter Erhitzung und wird dabei in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt; man bedient sich deshalb des braunen Bleioxydes oft bei Gasanalysen, um schweflige Säure aus einem Gasgemenge zu entfernen. Beim Erhitzen des Bioxydes mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich die Hälfte seines Sauerstoffs und schwefelsaures Bleioxyd wird gebildet. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt entwickelt es Chlorgas, und Chlorblei PbCl wird gebildet.

Das Bleibioxyd verbindet sich dagegen sehr wohl mit Basen, weßhalb es auch Bleisäure genannt wird. Es bildet mehrere krystallisirbare Salze. Das bleisaure Kali erhält man durch Erhitzen von oxydfreiem Bleibioxyd mit einer sehr concentrirten Kalilauge im Silbertiegel; das innige Gemenge wird schwach und langsam erhitzt. Wenn eine herausgenommene Probe in wenig Wasser gelöst mit Salpetersäure einen starken Niederschlag von Bleibioxyd giebt, so ist die Verbindung vollendet. Man schüttet dann ein wenig Wasser in den noch heißen Tiegel und gießt dies noch heiß ab. Beim Erkalten dieser Lösung erhält man farblose Oktaeder von bleisaurem Kali, $KO.PbO^2 + 3HO$. Die alkalische Mutterlauge enthält keine Bleisäure mehr, weil das Kalisalz in kalten alkalischen Flüssigkeiten fast unlöslich ist. Dagegen wird dies Salz von reinem Wasser rasch zersetzt.

Bleisauren Kalk und Baryt erhält man durch Erhitzung eines Gemenges dieser Basen mit Mennige. Diese Verbindungen sind in Wasser unlöslich.

Intermediäre Bleioxyde. Mennige.

§ 963.. Wird feingepulvertes Bleioxyd oder Massicot bei mäßiger Hitze an der Luft erhitzt, so absorbirt es Sauerstoff und

verwandelt sich dabei in ein schön orangerothes Pulver, Mennige genannt. Je nach der Dauer der Röstung pflegt aber die Zusammensetzung verschieden zu sein. Setzt man das Rösten fort, bis keine Gewichtszunahme mehr statt findet, so entspricht die Mennige der Formel $2PbO.PbO^2$. Eine andere Verbindung, $3PbO.Pb^2$, hat sich krystallisirt in den Rissen eines Mennigofens gefunden. Durch Salpetersäure und Essigsäure wird die Mennige leicht in Bleioxyd und in Bleibioxyd zerlegt.

Ein Hydrat der Mennige erhält man, wenn eine Lösung von bleisaurem Kali in eine alkalische Bleioxydlösung gegossen wird; beim Trocknen verwandelt sich der gelbe Niederschlag indessen in rothe wasserfreie Mennige.

Die wichtigste Anwendung findet die Mennige bei der Bereitung von Krystallglas (§ 686). Um dieselbe darzustellen erhitzt man Massicot in einem Reverberirofen, bei einer Temperatur die nicht über 300° steigen darf. Der hiezu dienende Massicot wird meistens besonders dazu dargestellt, und zwar aus sehr reinem Blei. Man hat dazu Oefen mit 2 Etagen. In der untern, wo die stärkste Hitze wirkt, oxydirt man das Blei zu Massicot. Dabei hat man wohl zu achten, daß die Temperatur nie bis zur Schmelzhitze des Bleis steigt, weil sonst die gebildete Glätte sich nur sehr schwierig zu Mennige oxydirt. Der Massicot wird durch Schlämmen vom beigemengten metallischen Blei gereinigt, und dann im oberen Stockwerk durch die aus dem unteren entweichende heiße Luft erhitzt. Manchmal breitet man die Mennige nur einfach auf der Sohle des oberen Stocks aus und rührt sie von Zeit zu Zeit mit Krücken um; bisweilen stellt man aber auch den Massicot im Ofen in flache Kasten von Eisenblech auf. In einigen Fabriken bedient man sich nur eines einzigen Ofens, worin zuerst das Blei zu Massicot geröstet wird; nachdem man dann den gebildeten Massicot fortgenommen hat, stellt man denselben in flachen Schüsseln aus Eisenblech übereinander in dem noch heißen Ofen auf, dessen Thüren nun geschlossen werden. Nach dem Erkalten des Ofens ist die Umwandlung des Massicot in Mennige gewöhnlich noch nicht vollständig erfolgt, weshalb man genöthigt ist, das Ver-

fahren noch einmal zu wiederholen, wenn man Mennige von guter Qualität erhalten will.

Man erhält auch einige Mennige durch Zersetzung von Bleiweiß oder kohlensaurem Bleioxyd bei Luftzutritt. Die auf diese Weise erhaltene pflegt aber von blasserer Farbe zu sein, als die gewöhnliche.

Bleioxydsalze.

§ 964. Das Monoxyd PbO ist das einzige unter den Bleioxyden, welches sich als Basis mit Säuren zu Salzen verbinden kann. Es ist eine kräftige Basis; die neutralen Salze desselben haben eine große Neigung sich mit noch mehr Oxyd oder Oxydhydrat zu basischen Salzen zu verbinden, die sich oft als feste Verbindungen darstellen. Wenn dieselben in Wasser löslich sind, so bläuen sie geröthetes Lackmus. Die in Wasser und Säuren löslichen Bleisalze sind starke Gifte; in kleinen Gaben genommen erzeugen sie Leibschmerzen und Kolik. Die Bleiarbeiter und vorzüglich diejenigen, welche dem Staube von Bleiweiß ausgesetzt sind, leiden oft an der Folge einer Bleivergiftung, an der sogenannten Bleikolik. Man wendet dagegen am besten Getränke an, die mit etwas schwefelsaurem Natron versetzt sind, wodurch das Blei als unlösliches schwefelsaures Bleioxyd abgeschieden wird.

Schwefelsaures Bleioxyd.

§ 965. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in reinem Wasser fast ganz unlöslich; man erhält es deshalb als Niederschlag, wenn man eine Auflösung von Blei mit Schwefelsäure oder einem aufgelösten schwefelsaurem Salze versetzt. Als Nebenprodukt bekommt man es in großer Menge in den Färbereien bei der Zersetzung des Alauns mit essigsaurem Bleioxyd behufs der Darstellung von essigsaurer Thonerde. In sauren Flüssigkeiten, zumal in Schwefelsäure ist das schwefelsaure Bleioxyd etwas löslich. Soll also das Blei aus sauren Lösungen abgeschieden werden und fällt man es deshalb mit einem schwefel-

sauren Alkali als schwefelsaures Bleioxyd, so ist man doch genöthigt aus der filtrirten Flüssigkeit den Rest des Bleies durch Zusatz von starkem Weingeist oder auch durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt, zumal beim Kochen, das schwefelsaure Bleioxyd und man erhält farblose Krystallblättchen von Chlorblei, was darauf beruht, daß das Chlorblei in freier Chlorwasserstoffsäure unlöslicher ist als das schwefelsaure Bleioxyd.

Durch Erhitzen wird das schwefelsaure Bleioxyd nicht zersetzt; es ist das einzige Sulfat eines Metalles der vierten Klasse, welches diese Beständigkeit besitzt. Wenn es in einem Thontiegel sehr stark erhitzt wird, so zeigt es sich hernach zwar an den Tiegelwänden zersetzt, was aber auf einer Wirkung der Kieselsäure des Tiegels beruht, indem sich kieselsaures Bleioxyd bildete. Beim Erhitzen mit Kohle wird es leicht reducirt; das Reductionsprodukt fällt aber verschieden aus, je nach der Temperatur und der Menge der Kohle. Bei überschüssiger Kohle und raschem Erhitzen erhält man Schwefelblei, PbS; bei langsam gesteigerter Hitze entweicht viel schweflige Säure und man erhält Halb-Schwefelblei Pb^2S. Mengt man es aber nur mit soviel Kohle, als gerade nöthig ist, um das Bleioxyd zu Metall, und die Schwefelsäure zu schwefliger Säure zu reduciren, so erhält man reines metallisches Blei; wendet man aber nur halb soviel Kohle an, so bleibt Bleioxyd PbO zurück.

Erhitzt man in einem Thontiegel 1 Aeq. schwefelsaures Bleioxyd mit 1 Aeq. Schwefelblei, so entwickeln sich 2 Aeq. schweflige Säure und es bleiben 2 Aeq. Blei zurück:

$$PbO.SO^3 + PbS = 2SO^2 + 2Pb.$$

Erhitzt man aber 2 Aeq. schwefelsaures Bleioxyd gemengt mit 1 Aeq. Schwefelblei, so entweichen 3 Aeq. schweflige Säure und es bleiben 2 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Blei zurück:

$$2(PbO.SO^3) + PbS = 3SO^2 + 2PbO + Pb.$$

Diese beiden Zusammensetzungen sind für den Bleihüttenproceß von Wichtigkeit. Eisen und Zink zersetzen das schwefelsaure Bleioxyd auf nassem Wege vollständig; man sieht dies

leicht, wenn man das Salz in Wasser suspendirt, ein paar Tropfen Säure zusetzt und einen Zink oder Eisenstab hinein stellt.

Beim Kochen des schwefelsauren Bleioxydes mit der Auflösung eines schwefelsauren Alkalis bildet sich kohlensaures Bleioxyd und schwefelsaures Alkali. Dieselbe Zersetzung findet beim Schmelzen statt.

Salpetersaures Bleioxyd.

§ 966. Das salpetersaure Bleioxyd erhält man durch Auflösung von Bleiglätte oder Bleiweiß in überschüssiger Salpetersäure; auch durch Auflösung von metallischem Blei in Salpetersäure, die dabei aber stets im Ueberschuß vorhanden sein muß. Die heiß gesättigte Lösung giebt beim Erkalten farblose reguläre Oktaeder von wasserfreiem salpetersauren Bleioxyd. Kaltes Wasser löst davon ¼ seines Gewichts, heißes aber viel mehr. Auf eine glühende Kohle gestreut verpufft es wie Salpeter. Beim Erhitzen für sich entwickelt es Sauerstoff und Untersalpetersäure und Bleioxyd bleibt zurück. Es dient deshalb zur Darstellung (§ 118) der Untersalpetersäure.

Läßt man eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd mit Bleioxyd oder kohlensaurem Bleioxyd sieden, so erhält man beim Erkalten Krystalle von basisch salpetersaurem Bleioxyd $2PbO.NO^5+HO$ (was eigentlich ein Doppelsalz von salpetersaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat ist: $PbO.NO^5+PbO.HO$. B).

Eine noch stärker basische Verbindung, oder mit andern Worten, mit noch mehr Bleioxydhydrat verbunden, erhält man das salpetersaure Bleioxyd durch Fällung des neutralen oder des vorigen basischen Salzes mit Ammoniak; der weiße Niederschlag ist $4PbO.NO^5+3HO$ (oder eigentlich: $PbO.NO^5+3(PbO.HO)$. B). Ein großer Ueberschuß zersetzt aber endlich alles salpetersaure Bleioxyd und der Niederschlag ist nur Bleioxydhydrat.

Salpetrigsaures Bleioxyd.

§ 967. Wenn man metallisches Blei in dünnen Blättern mit

einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd in der Wärme digerirt, so löst sich eine große Menge von Blei ohne alle Gasentwickelung auf; die Lösung färbt sich gelb und setzt beim Erkalten Krystalle ab, die beim Uebergießen mit einer Säure reichliche salpetrige Dämpfe entwickeln. Die Zusammensetzung der entstehenden Salze ist jedoch verschieden je nach der Menge des aufgelösten metallischen Bleis.

1) Wenn eine mäßig concentrirte Lösung von 1 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd bei 60—80° mit 1 Aeq. Blei digerirt wird, bis sich alles Metall gelöst hat, so erhält man eine gelbe Lösung, die beim Erkalten gelbe breite krystallinische Blätter absetzt, entsprechend der Formel $2PbO.NO^4+HO$. Die Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$PbO.NO^5+Pb+HO=2PbO.NO^4+HO$.

Diese Krystalle werden schon in der Kälte leicht durch kohlensaures Kali zersetzt, wobei kohlensaures Bleioxyd gefällt wird. Die Lösung giebt beim Abdampfen nach einander Krystalle von salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali; es ist danach wahrscheinlich, daß jenes gelbe Bleisalz kein untersalpetersaures Salz ist, sondern ein Doppelsalz von einem salpetersauren mit einem salpetrigsauren Bleisalze. Man kann ihre Formel dann schreiben:

$2PbO.NO^5+2PbO.NO^3+2HO$.

2) Läßt man 3 Aeq. metallisches Blei mit einer Auflösung von 2 Aeq. salpetersaurem Bleioxyd digeriren, bis das Blei völlig gelöst ist, so erhält man aus der Auflösung beim Erkalten kleine orangegelbe Krystalle, die viel schwerlöslicher sind, als die gelben Krystallblätter; sie entsprechen der Formel $7PbO+2NO^4+3HO$; von kohlensauren Alkalien werden sie zersetzt; die Lösung giebt beim Verdampfen salpetersaures und salpetrigsaures Alkali. Als ein Doppelsalz von Salpetersäure und salpetriger Säure betrachtet, wäre demnach die Formel dieses Salzes: $4PbO.NO^5+3PbO.NO^3+3HO$. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn die Lösung des gelben blättrigen Salzes mit Bleioxyd gekocht wird.

3) Wenn man endlich eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd oder von einem der vorigen Salze lange Zeit mit über-

schüssigem Blei kochen läßt, bis die gelbe Lösung wieder wasserhell wird, so erhält man kleine rosenrothe Krystalle von der Formel $4PbO.NO^3+HO$.

4) Aus dem vorigen Salze erhält man das neutrale salpetrigsaure Bleioxyd, wenn jenes (3°) in Wasser suspendirt und mit Kohlensäure behandelt wird; wodurch von den 4 Aeq. Bleioxyd 3 Aeq. als kohlensaures Salz ausgeschieden werden. Die filtrirte Lösung giebt beim Verdunsten unter der Luftpumpe gelbe prismatische Krystalle von wasserfreiem neutralem salpetrigsaurem Bleioxyd, $PbO.NO^3$. Mit Hülfe dieses Salzes kann man leicht andere lösliche neutrale salpetrigsaure Salze darstellen, wenn man dies Bleisalz durch die Auflösung des kohlensauren oder schwefelsauren Salzes von der Basis zersetzt, die man mit der salpetrigen Säure verbinden will.

(Die einfachsten Formeln für die 4 vorigen Verbindungen sind folgende:

a) $PbO.NO^3$ . . . . . (4°)

b) $PbO.NO^3+\left\{\begin{matrix}3PbO\\1HO\end{matrix}\right\}$ . . . . . (3°)

c) $PbO.NO^3+\left\{\begin{matrix}2PbO\\2HO\end{matrix}\right\}+PbO.NO^5$ . . . . (1°)

d) $PbO.NO^3+\left\{\begin{matrix}5PbO\\3HO\end{matrix}\right\}+PbO.NO^5$ . . . . (2°)

Man sieht danach leicht, wie aus $2(PbO.NO^5)+2Pb+2HO$ c) entsteht; wie c) durch Kochen mit Bleioxyd in d) übergeht; aus $5PbO.NO^5+11Pb+4HO$ entstehen 4 Aeq. von b) unter Entwickelung von NO^2. (B.)

Phosphorsaures Bleioxyd.

§ 968. Man kennt mehrere Verbindungen von Bleioxyd mit Phosphorsäure; sie entsprechen den verschiedenen früher (§ 482) beschriebenen Modificationen der Phosphorsäure. Wenn man eine Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron, $(2NaO+HO).PO^5+24HO$, in eine Auflösung von salpeter-

saurem Bleioxyd gießt, so erhält man einen weißen in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure, wie in Alkalien leicht auflöst; seine Formel ist $(2PbO+HO)\,PO^5$. Vor dem Löthrohre schmilzt er zu einer hellgelben Kugel, die beim Erstarren eine krystallinische Oberfläche annimmt. Man benutzt diese Eigenschaft bisweilen als Charakter für phosphorsaure Salze, indem man aus denselben dies Bleisalz darstellt.

Uebergießt man jenen weißen Niederschlag mit Ammoniak, so ist danach seine Zusammensetzung, $3\,PbO.\,PO^5$.

Natürlich findet sich ein phosphorsaures Bleioxyd mit etwas Chlorblei verbunden in regulär 6seitigen Prismen, die dem rhomboedrischen Systeme angehören. Seine Farbe geht vom Gelben ins Grünliche. Seine Formel ist: $3(3PbO.\,PO^5)+PbCl$.

Kieselsaures Bleioxyd.

§ 969. Kieselsäure und Bleioxyd lassen sich in jedem Verhältniß zusammenschmelzen und geben glasige Massen, die einen Stich ins Gelbe haben, wenn darin die Menge des Bleioxydes beträchtlich wird. Daß das kieselsaure Bleioxyd einen Bestandtheil des Krystallglases bildet, ist schon oben (§ 669) näher besprochen.

Thonerde-Bleioxyd, Bleioxydaluminat oder Bleigummi.

§ 970. Eine Verbindung, worin Bleioxyd als Basis und Thonerde als Säure auftritt, findet sich natürlich, entsprechend der Formel: $PbO.\,2Al^2O^3+6HO$.

Chromsaures Bleioxyd.

§ 971. Neutrales chromsaures Bleioxyd, $PbO.\,CrO^3$, fällt als ein schön gelbes Pulver, wenn man neutrales essigsaures Bleioxyd mit neutralem chromsauren Kali versetzt. Es wird in der Oelmalerei unter dem Namen Chromgelb angewandt;

Lösung noch auf Zink prüfen. Nämlich bei der Einwirkung der Salpetersäure bildet sich leicht salpetersaures Ammoniak, was dann später in schwefelsaures Ammoniak verwandelt wäre. Die Ammoniaksalze hindern aber die vollständige Fällung des Zinkoxydes durch kohlensaures Alkali. Man muß deßhalb die obige Lösung zur Trockne verdampfen und den Rückstand glühen. Nach dem Auswaschen mit Wasser bleibt das Zinkoxyd zurück.

Häufig enthalten Messing und Bronze etwas Eisen, welches von unreinen zur Legirung angewandten Metallen herrührt. In diesem Falle muß man die, nach Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff, zum Sieden erhitzte Lösung mit ein wenig chlorsaurem Kali versetzen oder ein wenig Chlorgas in sie leiten; das Eisen, welches zwar anfangs als Oxyd in der Lösung war, aber durch Schwefelwasserstoff zu Oxydul reducirt wurde, geht durch Einwirkung des Chlors wieder in Oxyd über. Die ganze Lösung wird nun mit Ammoniak übersättigt und mit bernsteinsaurem Ammoniak versetzt, um das Eisen zu fällen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält zu viel Ammoniaksalze, als daß das Zink durch kohlensaures Natron daraus direkt gefällt werden könnte; man verdampft sie deshalb mit kohlensaurem Natron völlig zur Trockne, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, glüht ihn, und wägt das zurückbleibende Zinkoxyd.

Quecksilber.

Aequivalent: Hg = 1250,0.

§ 1083. Quecksilber ist das einzige Metall, was bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Unter — 40° gefriert es und stellt dann ein stark glänzendes, silberweißes, geschmeidiges Metall dar, was sich unter dem Hammer leicht ausplattet und leicht ein Gepräge annimmt. In einer Mischung aus Aether

und fester Kohlensäure (§ 254) kommt das flüssige Quecksilber rasch zum Gefrieren. Schon in einer Mischung aus Eis und krystallisirtem Chlorcalcium (§ 374) läßt sich dies erreichen, wenn man nur das Eis feingepulvert und unter 0° abgekühlt und das Chlorcalcium in kleinen Krystallkörnern anwendet, wie man sie aus einer heißen concentrirten Lösung erhält, wenn diese bei der erfolgenden Krystallisation umgerührt wird. Das Quecksilber läßt sich sogar krystallisirt erhalten, wenn man es in etwas beträchtlicher Menge in einem großen Platintiegel in einer Kältemischung durch allmählige Abkühlung erstarren läßt. Sobald sich an den Wänden des Tiegels eine etwas dicke Kruste gebildet hat, gießt man das noch flüssige Quecksilber ab; es finden sich dann im Inneren glänzende, oft recht scharf ausgebildete, reguläre Oktaëder.

Die Dichtigkeit des Quecksilbers ist bei einer Temperatur, die wenig unter seinem Gefrierpunkte liegt, zu 14,4 bestimmt; die Dichtigkeit des flüssigen Quecksilbers bei 0° ist 13,596. Beim Erwärmen von 0° bis auf 100° dehnt sich das Quecksilber um 0,018153 seines Volumens aus, also beträgt seine Ausdehnung für jeden Centigrad $\frac{1}{5506}$ seines Volumens. Das Lufthermometer giebt den Siedepunkt des Quecksilbers zu 350° an. Seine Dampfdichte ist 6,976. Die Tension seines Dampfes ist zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, aber doch noch zu schwach, als daß sie genau gemessen werden könnte. Diese Flüchtigkeit des Quecksilbers zeigt sich unzweifelhaft in der Einwirkung, die das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst auf einige Entfernung auf Daguerre'sche jodirte Platten ausübt, die vorher dem Lichte ausgesetzt waren. Bei 100° beträgt die Tension des Quecksilbers ½ Millimeter. Wird Wasser mit Quecksilber in einer Retorte gekocht, so geht mit den Wasserdämpfen eine merkliche Menge von Quecksilber über. Unter 0° ist die Flüchtigkeit des Quecksilbers fast ganz unmerklich und sein Dampf scheint dann nicht mehr die Ausdehnbarkeit zu besitzen, welche die elastischen Fluida charakterisirt. Wenn man nämlich ein Goldblättchen in einer Flasche aufhängt, die am Boden mit Quecksilber gefüllt ist, so zeigt sich das Blätt-

chen, nachdem die Flasche mehrere Tage in der Kälte ruhig gestanden hat, nur bis auf einige Centimeter hoch über der Oberfläche des Queckſilbers weiß, während der obere Theil des Blättchens noch unverändert ſeine Goldfarbe zeigt.

§ 1084. Das Queckſilber des Handels pflegt nur wenig Fremdartiges zu enthalten, wenn es direkt aus der Hütte kommt; dasjenige aber, was ſchon länger in Gebrauch iſt, enthält häufig fremde Metalle in geringer Menge und ſtets etwas Queckſilberoxyd. Das Queckſilber abſorbirt nämlich mit der Zeit Sauerſtoff aus der Luft, vorzüglich im Sommer. Beim Schütteln wird dies Oxyd durch die ganze Maſſe des Queckſilbers fein zertheilt; nach ruhigem Stehn ſcheidet ſich das Meiſte an der Oberfläche in Form einer grauen Haut ab. Sobald das Queckſilber rein iſt, ſo läßt es beim Fließen auf Glas- oder Porzellanflächen nichts zurück, ſobald es aber fremde Metalle oder Oxyd enthält, ſo zeigt es eine gewiſſe Adhäſion; läßt man ſolches Queckſilber langſam über eine Glasfläche laufen, ſo bildet es keine kugelrunde Tropfen mehr, ſondern thränenförmige an der Oberfläche gefurchte Tropfen, die auf dem Glaſe eine graue Haut zurücklaſſen, was man wohl dadurch bezeichnet, daß man ſagt, das Queckſilber bildet einen Schwanz. Ein großer Theil der Unreinigkeiten in ſolchem Queckſilber, was in pneumatiſchen Wannen gebraucht iſt, läßt ſich entfernen, wenn man ein dickes Glasrohr, was recht trocken iſt über die Oberfläche des Metalls langſam hinbewegt und zugleich zwiſchen den Fingern dreht, die unreine Haut hängt ſich dann an das Glas an. Wird dies häufig wiederholt, ſo läßt ſich das Queckſilber lange Zeit in gehörigem Zuſtande erhalten.

Um das Queckſilber völlig rein zu erhalten, wird es zuerſt deſtillirt. Dazu bedient man ſich am beſten der geſchmiedeten eiſernen Behälter, in denen das Queckſilber gewöhnlich verſandt wird. Man füllt eine ſolche eiſerne Flaſche zur Hälfte mit Queckſilber und paßt in ihre Oeffnung einen umgebogenen Flintenlauf a b c und legt die Flaſche, wie es die Fig. 556 zeigt, in einen Ofen. Um das Ende des Flintenlaufs bindet man einen Schlauch c d, der aus mehrfach übereinander gelegten

Leinen besteht und dessen unteres Ende in eine Schale voll Wasser taucht. Das Ende des Flintenlaufs, so wie das Leinen, werden durch einen ununterbrochen aufließenden Wasserstrahl abgekühlt; endlich wird die eiserne Flasche bis zum Sieden des Quecksilbers erhitzt. Dies Sieden ist mit heftigem Stoßen verbunden. Der größte Theil der fremden Metalle bleibt in der

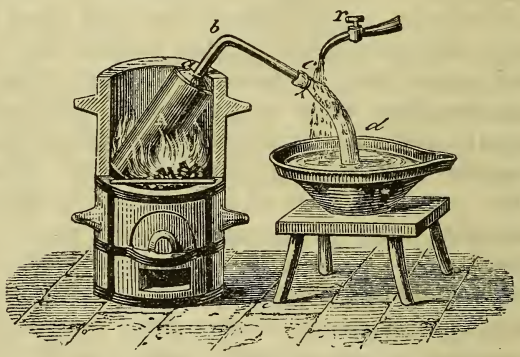


Fig. 556.

eisernen Flasche zurück. Ein merklicher Theil derselben wird aber mit übergerissen, so daß man durch Destillation allein kein reines Quecksilber erhalten kann. Man bringt das Quecksilber nun in einen gußeisernen Kessel und übergießt es darin mit gewöhnlicher Salpetersäure, die mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt ist und erwärmt auf 50—60°. Das hiebei entstehende salpetersaure Quecksilberoxydul und die freie Säure wirken auf die fremden Metalle, so daß diese in der sauren Flüssigkeit gelöst werden. Gleichzeitig wird natürlich das Quecksilberoxyd aufgelöst, was sich etwa bei der Destillation durch Oxydation an der Luft gebildet hat. Man unterhält die Einwirkung wenigstens 24 Stunden, wobei man die Masse von Zeit zu Zeit umrührt. Darauf verdampft man bei mäßiger Wärme das Wasser; das als Kruste obenauf schwimmende salpetersaure Salz wird entfernt und besonders zu gute gemacht. Das Quecksilber wird nun mit viel Wasser rasch gewaschen,

dann mit feinem Fließpapier möglichst abgetrocknet und unter einer Glasglocke neben gebranntem Kalk vollständig getrocknet.

Der schädliche Einfluß des Quecksilbers auf die menschliche Gesundheit zeigt sich bei den Arbeitern, welche länger mit diesem Metalle zu thun gehabt haben und oft seinen Dämpfen ausgesetzt waren; Zittern der Glieder und starker Speichelfluß sind oft die traurigen Folgen.

Es wurde vorher erwähnt, daß das Quecksilber mit der Zeit an der Luft etwas Sauerstoff absorbirt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; aber das oxydirte Metall bleibt gemengt oder gelöst in einer großen Menge von freiem Metall, und das Gemenge bildet an der Oberfläche des Metalles eine graue Haut, welche sich an das Glas anhängt. Man erkennt leicht, daß diese Haut Oxyd enthält: man braucht nur eine Portion davon in Stickgas zu destilliren, so bleibt rothes Quecksilberoxyd zurück. Bei der Siedehitze des Quecksilbers geht aber die Oxydation desselben an der Luft rascher von Statten. Wenn man das Quecksilber in einem langhalsigen Kolben, in den die Luft eindringen kann, in langsamen Sieden erhält, so bilden sich rothe kleine prismatische Krystalle von Quecksilberoxyd. Früher stellte man dasselbe nur auf diesem Wege dar und nannte es Mercurius praecipitatus per se; und wir haben früher (I. 123.) gesehen, daß man durch längeres Kochen von Quecksilber mit einem bestimmten Volum von Luft annäherungsweise zu einer Bestimmung der Zusammensetzung der Luft gelangte.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift selbst in der Wärme das Quecksilber nicht merklich an; auch verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht stärker; concentrirte Schwefelsäure liefert aber beim Erhitzen leicht schwefelsaures Quecksilberoxyd, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Salpetersäure löst schon in der Kälte das Quecksilber leicht auf; wenn die Säure verdünnt ist, so entwickelt sich dabei Stickoxydgas.

Verbindungen des Queckſilbers mit Sauerſtoff.

§ 1085. Wir kennen zwei Verbindungen des Queckſilbers mit Sauerſtoff, das Queckſilberoxydul, Hg^2O und das Queckſilberoxyd, HgO.

Das Queckſilberoxydul iſt ſehr leicht zerſetzbar, dennoch giebt es mit Säuren ſehr wohl charakteriſirte Salze, die leicht kryſtalliſiren. Man erhält es, wenn man eins dieſer Salze z. B. das ſalpeterſaure, mit Kali fällt; es entſteht ein ſchwarzer Niederſchlag, welcher ſich von ſelbſt in rothes Oxyd und in metalliſches Queckſilber zerſetzt. Man braucht es nur einige Zeit in einem Mörſer zu reiben, ſo bilden ſich kleine Queckſilberkugeln. Eine Wärme von 100° oder ſelbſt direktes Sonnenlicht fördern dieſe Zerſetzung ſehr.

Das Queckſilberoxyd, HgO, entſteht, wenn man das Metall bei höherer Temperatur mit der Luft in Berührung läßt; indeſſen bildet es ſich auf dieſe Weiſe nur ſehr langſam. Leichter und in beliebiger Menge läßt es ſich durch Zerſetzung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd bei mäßiger Hitze bereiten. Man erhält daſſelbe Oxyd, HgO, mag man das ſalpeterſaure Oxyd oder Oxydul anwenden, nur erhält man es aus dem Oxydſalze in kleinen ziegelrothen Kryſtallen, aus dem Oxydulſalze von viel hellerer, mehr orangegelber Farbe.

Aus dem ſalpeterſauren Queckſilberoxyde fällt Kali gelbes waſſerfreies Oxyd.

Das gelbe Oxyd und das rothe ſtellen zwei iſomeriſche Zuſtände dar, beide Oxyde unterſcheiden ſich auch in einigen chemiſchen Reaktionen. Das gelbe Oxyd wird vor dem Glühen, wenn es auf naſſem Wege dargeſtellt iſt, leichter von Chlorgas angegriffen, als das rothe Oxyd; es verbindet ſich in der Kälte mit Oxalſäure, die nicht auf das rothe Oxyd wirkt.

Queckſilberoxydulſalze.

§ 1086. Das Queckſilberoxydul bildet mit den meiſten Säuren wohl beſtimmte Salze; ſalpeterſaures Queckſilberoxydul

erhält man, wenn Queckſilber in der Kälte in verdünnter Salpeterſäure aufgelöſt wird. Schwefelſaures Queckſilberoxydul entſteht, wenn man concentrirte Schwefelſäure mit überſchüſſigem Queckſilber ſieden läßt. Mehrere Oxydulſalze ſtellt man durch doppelte Zerſetzung dar.

Das Queckſilberoxydul verbindet ſich mit mehreren Säuren in verſchiedenen Verhältniſſen. Die neutralen Salze ſind (bei farbloſer Säure) ungefärbt; die baſiſchen Salze ſind gelb, unlöslich in Waſſer. Die neutralen Salze ſind löslich und geben farbloſe Löſungen. Einige neutrale Oxydulſalze werden vom Waſſer zerſetzt in ein baſiſches Salz, was niederfällt, und in ein ſaures Salz, was ſich auflöſt. An folgenden Charakteren ſind die Oxydulſalze leicht zu erkennen:

Kali, Natron und Ammoniak geben einen ſchwarzen im Ueberſchuſſe des Reagens unlöslichen Niederſchlag. Bei geringem Erhitzen ſcheiden ſich daraus Queckſilberkugeln aus. Reibt man ihn auf einer gut abgebeizten Kupferplatte, ſo wird dieſe weiß durch Amalgamirung mit dem frei gewordenen Queckſilber. Kohlenſaure Alkalien erzeugen darin einen ſchmutzig gelben Niederſchlag, der ſich leicht ſchwärzt.

Kaliumeiſencyanür giebt einen weißen Niederſchlag.

Schwefelwaſſerſtoff, wie Ammonſulfhydrat, fällen beide ſchwarzes

Schwefelqueckſilber, unlöslich im Ueberſchuſſe des Sulfhydrates.

Chlorwaſſerſtoff und Chlormetalle geben einen weißen Niederſchlag von Queckſilberchlorür, der in Waſſer und verdünnten Säuren ganz unauflöslich iſt.

Jodkalium giebt einen grünlich gelben, im Ueberſchuſſe des Reagens löslichen Niederſchlag.

Eiſen, Zink, Kupfer fällen das Queckſilber aus ſeinen Löſungen als Amalgam.

Salpetersaures Queckſilberoxydul.

§ 1087. Queckſilberoxydul bildet mit Salpeterſäure mehrere Verbindungen. Das neutrale Salz erhält man bei Ein-

wirkung von überschüssiger kalter verdünnter Salpetersäure auf Quecksilber; das Quecksilber entzieht der Salpetersäure Sauerstoff, wodurch Stickoxydgas entwickelt wird, und nach einiger Zeit scheiden sich große farblose Krystalle von salpetersaurem Oxydul aus, von der Formel: $Hg^2O.NO^5+2HO$. Diese Krystalle lösen sich in sehr wenig Wasser unzersetzt auf; sie zersetzen sich aber, sobald man mehr Wasser zusetzt, in ein basisches Salz, was bei Zusatz von etwas Salpetersäure wieder aufgelöst werden kann.

Läßt man aber kalte verdünnte Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber lange genug wirken, so bedeckt sich das Metall mit großen, farblosen, meist sehr scharf ausgebildeten Krystallen, von der Formel: $3Hg^2O.2NO^5+3HO$. Wenn man dieses oder das neutrale Salz mit lauwarmen Wasser behandelt, so erhält man eine saure Lösung und ein zweibasisches Salz: $2Hg^2O.NO^5$. Läßt man diese letzte Verbindung mit Wasser sieden, so erhält man ein noch stärker basisches Salz, als ein grünes Pulver.

Das neutrale salpetersaure Salz läßt sich vom basischen Salze leicht unterscheiden, wenn man die Salze mit Chlornatrium zusammenreibt: das neutrale bleibt dabei weiß, weil alles Oxydul in weißes Chlorür verwandelt wird, während das basische Salz dabei grauschwarz wird in Folge des abgeschiedenen Oxyduls.

Aus der kalten Auflösung des neutralen Salzes fällt verdünntes Ammoniak, wenn es langsam unter stetem Umrühren nicht im Ueberschusse zugesetzt wird, einen rein schwarzen Niederschlag, $Hg^2O.NO^5+Hg^2O.NH^3$, welcher in der Pharmacie unter dem Namen **Mercurius solubilis Hahnemanni** bekannt ist. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist aber je nach der Temperatur, Concentration und nach dem Verhältniß des Ammoniaks und der Salpetersäure verschieden.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul.

§ 1088. Schwefelsaures Quecksilberoxydul fällt als ein weißes krystallinisches Pulver nieder, wenn man eine Lösung

auch in der Färberei wird es benutzt. Die Nuance der Farbe wechselt mit dem Grade der Verdünnung und der Neutralität, so wie der Temperatur der gemengten Lösungen. Das chromsaure Bleioxyd kommt natürlich, doch nur selten in schönen rothen Prismen vor, die sich durch ihren gelben Strich auszeichnen. Ein 2basisch chromsaures Bleioxyd, $2PbO.CrO^3$, erhält man durch Schmelzen des neutralen Salzes mit salpetersaurem Kali, wobei es sich am Boden des Tiegels in kleinen rothen Krystallen absetzt; man gießt dann das flüssige salpetersaure Kali ab und wäscht die Krystalle möglichst rasch mit Wasser ab.

Essigsaures Bleioxyd.

§ 972. Das essigsaure Bleioxyd wird in den Färbereien in bedeutender Menge verbraucht und gewöhnlich Bleizucker genannt. Man bereitet es durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure oder auch in gewöhnlichem Essig, wobei jedoch die Säure stets überschüssig vorhanden sein muß, weil sich sonst basisch essigsaures Bleioxyd bilden würde. Durch langsames Verdampfen jener Lösungen erhält man große Krystalle, deren Formel: $PbO.C^4H^3O^3+3HO$ ist. (Die Formel der reinen möglichst wasserfreien Essigsäure ist $C^4H^3O^3+HO$.) Die Auflösung des essigsauren Bleioxydes ist völlig neutral. Sie absorbirt an der Luft etwas Kohlensäure; das dadurch entstandene kohlensaure Bleioxyd überzieht die inneren Wände der Flasche mit einer dünnen Schicht von kohlensaurem Bleioxyd, gleichzeitig nimmt die Lösung eine schwach saure Reaktion an. Die Krystalle des essigsauren Bleioxydes geben sowohl im luftleeren Raume, als beim Erhitzen ihr Wasser ab. In der Wärme schmelzen sie anfangs in ihrem Krystallwasser, welches bei 100° vollständig entweicht; bei 190° kommt dann das wasserfreie Salz zum Fluß. Es verliert nun Essigsäure, die jedoch bei dieser Temperatur schon zum Theil zersetzt wird unter Entweichen von Kohlensäure. Es bleibt dabei basisch (⅔) essigsaures Bleioxyd, $3PbO.2C^4H^3O^3$, zurück, was bei weiterem Erhitzen dann

auch zersetzt wird. Das essigsaure Bleioxyd hat einen anfangs süßen, nachher zusammenziehend metallischen Geschmack: es löst sich in $^{7}/_{10}$ seines Gewichtes von kaltem Wasser.

Läßt man eine Auflösung von 2 Aeq. neutralem essigsauren Bleioxyd mit 1 Aeq. Bleioxyd kochen, so krystallisirt nach dem Erkalten das basische Salz $3PbO.2C^4H^3O^3+HO$. Nimmt man aber 2 Aeq. des neutralen Bleisalzes und 2 Aeq. Bleioxyd, so erhält man nach dem Kochen mit Wasser Krystalle von dritteleſſigsaurem Bleioxyde: $3PbO.C^4H^3O^3+HO$.

Wendet man aber überschüssiges Bleioxyd an, so erhält man eine sehr schwer lösliche Verbindung, die sich beim Erkalten fast vollständig absetzt, nämlich sechstel essigsaures Bleioxyd: $6PbO.C^4H^3O^3$.

Die Lösungen aller dieser basischen Salze reagiren deutlich alkalisch; sie bläuen geröthetes Lackmus. Durch Kohlensäure werden sie zersetzt, indem kohlensaures Bleioxyd gefällt wird, bildet sich eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit etwas freier Essigsäure.

Kohlensaures Bleioxyd.

§ 973. Das kohlensaure Bleioxyd kommt natürlich in farblosen durchsichtigen Krystallen vor, die dem vierten oder orthorhombischen Systeme angehören. Es ist isomorph mit dem Arragonit. Man erhält dies Salz durch doppelte Zersetzung, wenn man ein lösliches Bleisalz mit einem kohlensauren Alkali fällt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, welcher wasserfreies neutrales kohlensaures Bleioxyd ist, das sich kaum etwas in Wasser löst.

Es findet in der Oelmalerei unter dem Namen Bleiweiß Anwendung. Man stellt es nach mehreren Verfahrungsarten im Großen dar, die zwar scheinbar sehr verschieden aussehn, jedoch im Wesentlichen alle darauf hinausgehn, daß man auf die eine oder die andere Weise ein basisch essigsaures Salz darstellt und dieses durch Kohlensäure zersetzt.

Ein Verfahren, was in Clichy bei Paris zuerst angewandt

wurde, besteht darin, Glätte in Essigsäure zu lösen bis sich ein stark basisches Salz gebildet hat, worauf man dieses durch Kohlensäure zersetzt. Die Kohlensäure wird dabei vom Feuer auf dem Heerde geliefert, auf dem die Kessel erhitzt werden, worin man die Essigsäure mit Bleioxyd sättigt. Die Luft wird mittelst eines Gebläses durch den Rost eingeblasen, worauf die Gase in einer Röhrenleitung der Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd zugeleitet werden. In einigen Gegenden benutzt man die aus der Erde strömende Kohlensäure hiezu (§ 253), z. B. in der Nähe von Andernach am Rhein. Das Bleioxyd wird hiebei fast vollständig als kohlensaures Salz gefällt; die Essigsäure befindet sich deshalb fast gänzlich im freien Zustande in der Lösung. Diese dient nun zur Lösung neuer Mengen von Bleioxyd. Da jedoch bei jeder Operation etwas Essigsäure verloren geht, so muß man jedesmal etwas frische Essigsäure zusetzen.

In England läßt man nur über Glätte, die mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyde oder mit Essigsäure benetzt ist, Kohlensäure streichen, die durch Verbrennen von Kohlen entsteht. Die größte Menge des in Frankreich verbrauchten Bleiweiß wird im Dep. du Nord nach dem sogenannten holländischen Verfahren erzeugt. Bleiplatten von 0,12—0,15 Meter Breite und 0,6—1^m Länge werden spiralförmig aufgerollt. Jede dieser Rollen Z (Fig. 518) wird in einen glasurten irdenen Topf gestellt, der innen ein paar Centimeter über dem Boden zwei Vorsprünge b, b hat, worauf sich die Bleirolle stützt. Auf den Boden des Topfes gießt man etwas Essig von geringer Qualität, welchen man aus Bier durch saure Gährung erhalten hat. Durch eine aufgelegte Bleischeibe mm wird der Topf nur unvollkommen verschlossen. Man setzt nun eine große Menge von diesen Töpfen, reihenweise, in ein Bett von Pferdemist ein, bedeckt das Ganze mit Stroh und stellt nun darüber die zweite Reihe auf; alle Zwischenräume werden mit Pferdemist ausgefüllt. So stellt man 5—6 Reihen über einander auf. Das Ganze wird mit

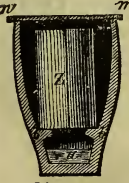


Fig. 518.

einer starken Lage Mist bedeckt, der von außen durch Planken zusammengehalten wird, so daß die Luft zur ganzen Masse langsam zutreten kann.

Der Essig in den Töpfen liefert Dämpfe von Wasser und von Essigsäure. Das Blei, was nun gleichzeitig mit der Luft und den sauren Dämpfen in Berührung ist, oxydirt sich rasch an seiner Oberfläche und bedeckt sich mit basisch essigsaurem Bleioxyde. Andererseits entwickelt sich bei der freiwilligen Zersetzung des Mistes Kohlensäure und zugleich beträchtliche Wärme, wodurch die Entwickelung der sauren Dämpfe wesentlich gefördert wird. Die Kohlensäure zersetzt das basisch essigsaure Bleioxyd und verwandelt es in kohlensaures Bleioxyd. Die freigewordne Essigsäure bildet eine neue Portion basisch essigsaures Salz, was dann wiederum durch Kohlensäure zersetzt wird u. s. w. Nach 14 Tagen ist die Arbeit fertig. Die Bleiplatten, welche als Deckel dienten, sind fast vollständig in kohlensaures Beioxyd verwandelt, die Rollen zeigen sich mehr oder weniger tief angefressen; sie werden aufgerollt und das kohlensaure Bleioxyd abgeklopft. Man setzt die Platten wiederholt in Töpfe ein, bis sie vollständig in Bleiweiß verwandelt sind. Das Bleiweiß wird fein gemahlen und durch Schlämmen gereinigt. Es wird endlich als nasser Brei in poröse irdene Töpfe gebracht.

Das Bleiweiß wird häufig mit etwas Schwerspath (schwefelsaurem Baryt) oder Kreide gemengt. Um dies zu bestimmen, braucht man das Bleiweiß nur in Salpetersäure zu lösen, wo Bleiweiß und Kreide aufgelöst werden, während Schwerspath zurückbleibt. Die Auflösung verdampft man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wo der salpetersaure Kalk gelöst wird, während das salpetersaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt.

Unterscheidungsmerkmale der Bleisalze.

§ 974. Die neutralen Bleioxydsalze mit farblosen Säuren sind farblos; die basischen Salze sind aber oft gelbgefärbt.

Kali und Natron geben in der Kälte weiße Niederschläge von Bleioxydhydrat, der sich im Ueberschuß des Alkali auflöst.

Kohlensaure Alkalien geben einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd, der sich nicht im Ueberschuß des Alkali löst.

Schwefelwasserstoff giebt einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei, der selbst in sehr sauren Lösungen entsteht, falls es nicht an Schwefelwasserstoff fehlt. Die alkalischen Sulfhydrate geben denselben Niederschlag, der sich im Ueberschusse derselben nicht auflöst.

Schwefelsäure und Lösungen schwefelsaurer Salze geben einen weißen in Wasser unlöslichen, in Säuren sehr schwer löslichen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich von schwefelsaurem Baryt und Strontian leicht dadurch unterscheidet, daß er von Schwefelwasserstoffgas geschwärzt wird.

Kaliumeisencyanür fällt die Bleisalze weiß.

Chorwasserstoff oder die Lösung eines Chlormetalles in eine etwas concentrirte und heiße Bleilösung gegossen giebt beim Erkalten kleine glänzende Krystalle von Chlorblei. Wendet man statt einer Chlorverbindung eine Jodverbindung an, so erhält man goldgelbe Blätter von Jodblei.

Eisen, Zink und Zinn fällen das Blei aus seinen Lösungen metallisch.

Vor dem Löthrohr sind die Bleiverbindungen erkennbar durch die leichte Reducirbarkeit des Bleis aus denselben, wenn sie auf Kohle in der Reductionsflamme erhitzt werden. Man erhält ein Bleikorn, was sich an seiner Weichheit und Geschmeidigkeit leicht erkennen läßt und vom Zinn dadurch unterscheidet, daß es auf der Kohle in der Oxydationsflamme erhitzt einen gelben Beschlag giebt, während derselbe beim Zinn weiß ist.

Verbindungen des Bleis mit Schwefel.

§ 975. Das Einfach-Schwefelblei, PbS, entsprechend dem Bleioxyde PbO, findet sich in der Natur in schönen, metallglänzenden, würfelförmigen Krystallen von dunkelbläulichgrauer

Farbe, es ist der bekannte Bleiglanz der Mineralogen; er bildet das gewöhnlichste und wichtigste Bleierz. Man kann es künstlich erhalten durch Zusammenschmelzen von gekörntem Blei mit Schwefel; bei der Verbindung erhitzt sich die Masse zum Glühen. Um es auf diese Weise rein zu erhalten, muß man das Produkt aber wieder pulvern und noch einmal mit Schwefel gemengt erhitzen. Dieselbe Zusammensetzung hat das schwarze Pulver, welches durch Schwefelwasserstoff aus den Bleisalzen gefällt wird.

Schwefelblei schmilzt bei Rothglühhitze; bei sehr langsamem Erkalten wird die Masse krystallinisch und ist deutlich nach den Flächen eines Würfels spaltbar. Das Schwefelblei ist etwas flüchtig. In einem Porzellanrohr läßt es sich in einem Gasstrome sublimiren. Die Wände des Rohrs bedecken sich dabei mit kleinen Würfeln von ausgezeichnetem Glanze.

Schwefelblei wird beim Rösten an der Luft leicht verändert; dabei entstehn verschiedene Produkte, je nach der Temperatur und der Leitung der Arbeit. Es bildet sich meistens viel schwefelsaures Bleioxyd und Bleioxyd; jedoch läßt sich dabei auch viel metallisches Blei erhalten. Wir haben oben (§ 965) gesehn, daß beim Erhitzen von 1 Aeq. schwefelsaurem Bleioxyd mit 1 Aeq. Schwefelblei, unter Entweichen von schwefliger Säure, 2 Aeq. metallisches Blei gebildet werden. Wenn man ferner 1 Aeq. Schwefelblei mit 2 Aeq. Bleioxyd erhitzt, so erhält man 3 Aeq. metallisches Blei und schweflige Säure:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

Daß diese verschiedenen Zersetzungen beim Rösten des Schwefelbleis Statt finden können, ist leicht einzusehn. Bei der Betrachtung des Bleihüttenprozesses werden sich mehrere Beispiele davon darbieten.

Das Schwefelblei wird von verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nicht merklich angegriffen; von concentrirter Schwefelsäure wird es aber im Sieden unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, dagegen wird es von Salpetersäure, selbst von verdünnter, leicht

angegriffen. Wenn die Säure nicht zu concentrirt ist, so wird der Schwefel abgeschieden und salpetersaures Bleioxyd geht in Lösung; rauchende Salpetersäure oxydirt aber auch den Schwefel und es entsteht schwefelsaures Bleioxyd; mit einer Salpetersäure von mäßiger Concentration erhält man einen Theil des Schwefels, als solchen, abgeschieden und zugleich einen Theil des Bleis als schwefelsaures Bleioxyd, während ein anderer Theil des Bleis als salpetersaures Bleioxyd in die Lösung übergeht.

Durch Erhitzen von 1 Aeq. Schwefelblei mit 1 Aeq. metallischem Blei erhält man ein Blei-Subsulfuret, Pb^2S, was bei der Bleihüttenarbeit beständig entsteht und den sogenannten Bleistein bildet. Das Schwefelblei scheint sogar noch bedeutendere Mengen von Blei aufnehmen zu können.

Verbindungen des Bleis mit Arsenik.

§ 976. Blei und Arsenik verbinden sich leicht mit einander und geben sehr spröde krystallinische Verbindungen.

Verbindungen des Bleis mit Chlor.

§ 977. Das Blei verbindet sich mit Chlor direkt sehr leicht; aber nur in einem Verhältnisse, nämlich zu Chlorblei, PbCl. Man kann das Chlorblei leicht erhalten durch Erhitzen von Bleiglätte mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch man es bald in farblosen kleinen spießigen Krystallen, bald in dünnen Blättchen erhält. In Wasser, zumal in kaltem, ist es wenig löslich, so daß beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung der größte Theil des Chlorbleis in Krystallen wieder ausgeschieden wird. Bei Rothglühhitze schmilzt das Chlorblei und erstarrt zu einer hornartigen Masse, die sich mit dem Messer schneiden läßt. Bei höherer Temperatur fängt es an zu verdampfen. Chlorblei fällt auch nieder, sobald eine nicht zu verdünnte Bleilösung mit der Auflösung eines Chlormetalles versetzt wird.

Chlorblei und -Bleioxyd können sich in mehreren Verhältnissen zu sogenanntem Bleioxychlorür verbinden, diese Verbindungen nehmen beim Erkalten krystallinische Struktur an. Sie

werden wegen ihrer schön gelben Farbe in der Malerei unter dem Namen: Mineralgelb, Casselergelb, Turners-Gelb angewandt. Das Casselergelb bereitet man durch Schmelzen von 10 Th. Mennige mit 1 Th. Salmiak. Man erhält eine breitblättrige Masse, deren Formel $PbCl+7PbO$ ist. Turners Gelb erhält man, wenn ein Gemisch von 7 Th. Glätte und 1 Th. Kochsalz mit der passenden Menge Wasser zum Brei angemacht und das Ganze mehrere Tage sich selbst überlassen wird. Man wäscht dann das Natron aus und schmilzt den Rückstand im Tiegel.

Verbindung des Bleis mit Jod.

§ 978. Wird eine heiße concentrirte und neutrale Auflösung eines Bleisalzes mit einer Auflösung von Jodkalium versetzt, so scheiden sich beim Erkalten schön goldgelbe krystallinische Blätter von Jodblei, PbJ, aus.

Bestimmung des Bleis; seine Trennung von den bisher betrachteten Metallen.

§ 979. Das Blei wird entweder als wasserfreies Oxyd oder auch als schwefelsaures Salz bestimmt. Bisweilen fällt man es als kohlensaures Bleioxyd. Der Niederschlag wird beim Glühen in Oxyd verwandelt; in diesem Falle darf man jedoch den Niederschlag nicht mit dem Filter verbrennen, weil sonst durch die Kohle des Papiers metallisches Blei ausgeschieden würde, was einen Platintiegel verderben würde. Man läßt deshalb den Niederschlag vom Filter in den Tiegel fallen; das Filter steckt man an das Ende eines Platindrahtes und verbrennt es so für sich, wobei man es so über den Tiegel hält, daß alles in denselben fällt. Man benetzt den Inhalt mit ein paar Tropfen Salpetersäure und erhitzt langsam zum Rothglühen. Hätte man einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, so wären dieselben Vorsichtsmaaßregeln erforderlich, weil dies Salz

beim Erhitzen mit kohligen Substanzen leicht zu Schwefelblei reducirt wird.

Von den Alkalien trennt man das Blei durch Fällung entweder als kohlensaures oder als schwefelsaures Salz, oder als Schwefelblei; von den alkalischen Erden durch Schwefelwasserstoff, von der Magnesia und der Thonerde, so wie von den Oxyden von Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink u. s. w. durch Schwefelsaures Natron oder durch Schwefelwasserstoffgas, den man durch die saure Lösung leitet, wodurch dann nur Schwefelblei gefällt wird. Ebenso trennt man das Blei durch Schwefelwasserstoff vom Titan. Vom Zinn scheidet man es so, daß man zuerst beide Metalle durch kohlensaures Alkali aus der Lösung fällt, worauf man den Niederschlag glüht und mit Salpetersäure behandelt. Die Zinnsäure bleibt unlöslich zurück, während das Bleioxyd als salpetersaures Bleioxyd gelöst wird.

Prüfung der Bleierze auf trocknem Wege.

§ 980. Der Bleiglanz ist das wichtigste Bleierz. Sein Bleigehalt läßt sich folgendermaßen leicht bestimmen: Man mengt 20 Gr. gepulverten Bleiglanz mit 30 Gr. schwarzen Fluß und 5—6 Gr. ganz kleinen eisernen Nägeln. Das Gemenge wird in einem hessischen Tiegel bei starker Rothglühhitze geschmolzen. Der Bleiglanz wird zersetzt, aller Schwefel tritt theils an das Eisen, theils an das Alkali und das Blei scheidet sich gefloßen ab. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, reinigt den Bleikuchen und plattet ihn unter dem Hammer aus, um sich zu überzeugen, daß er keine der kleinen Nägel eingeschlossen enthält, die man sonst leicht herauslösen würde. Er wird nun gewogen. Es geht zwar hiebei etwas Blei in die Schlacke über, dies kann jedoch meistens vernachlässigt werden für die technischen Zwecke.

Legirungen.

§ 981. Das Blei macht einen Bestandtheil mehrerer technisch wichtigen Legirungen aus. Die wichtigsten sind: das Lettern-

gut, woraus die Lettern der Buchdrucker gegossen werden, und die Legirungen aus Blei und Zinn, die zum Löthen, so wie zum Zinngießen dienen.

Die Legirung woraus die Buchdruckerlettern gegossen werden, enthält Blei und Antimon, in einem Verhältniß, was nahe zu der Formel Pb^2Sb entspricht; nämlich:

Blei	76,2
Antimon	23,8
	100,0

Häufig setzt man der Legirung noch (6—7%) Wismuth zu. Zu den Platten für Stereotypen nimmt man auch wohl etwas (1%) Zinn.

Die Analyse einer solchen Legirung führt man folgendermaßen aus: Man behandelt sie mit Salpetersäure und verdampft damit zur Trockne; dadurch verwandelt sich das Antimon zu Antimonsäure. Wasser löst aus dem Rückstande das Blei als salpetersaures Salz. Da sich das Antimon durch Salpetersäure aber nicht leicht vollständig in Antimonsäure verwandeln läßt, so reducirt man sie am besten zu Metall durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas. Das Blei kann man aus der Lösung als schwefelsaures Oxyd fällen. Wenn die Legirung Wismuth enthielte, so müßte man nach der Behandlung der Legirung mit Salpetersäure und nach dem Verdampfen den Rückstand in schwach mit Salpetersäure versetztem Wasser auflösen, um Blei und Wismuth in Lösung zu erhalten. Durch vorsichtiges Sättigen mit Ammoniak, würde nur Wismuth gefällt, während das Blei in Lösung bliebe. Die vollständige Scheidung von Blei und Wismuth bietet indessen noch Schwierigkeiten dar.

Blei und Zinn lassen sich in allen Verhältnissen leicht zusammenschmelzen. Die Schmelzbarkeit der daraus gebildeten Legirungen ist, je nach dem Verhältniß beider Metalle, sehr verschieden:

Reines Blei		schmilzt bei	335°,
Die Legirung	Pb^3Sn	„	289°,
„ „	PbSn	„	241°,
„ „	$PbSn^2$	„	196°,
„ „	$PbSn^3$	„	186°,
„ „	$PbSn^4$	„	189°,
„ „	$PbSn^5$	„	194°,
Reines Zinn		„	225°.

Die leicht schmelzbarste Legirung entspricht also der Formel $PbSn^3$; sie schmilzt leichter als eins der Metalle, woraus sie besteht. Diese Legirungen scheiden sich leicht aus beim Erkalten der geschmolzenen Masse (§ 315).

Die Legirung der Zinngießer enthält gewöhnlich auf 100 Th. Zinn 12—18 Th. Blei, wodurch das Zinn mehr Härte erlangt und sich auch besser auf dem Drehstuhle bearbeiten läßt.

Das Bleiloth besteht aus 2 Th. Blei und 1 Th. Zinn.

Das Schnellloth der Klempner aus 1 Th. Bl. u. 1 Th. Zinn. Um eine Legirung aus Blei und Zinn zu analysiren, braucht man aus derselben nur das Blei durch Salpetersäure heiß auszuziehen, das Zinn bleibt als unlösliche Zinnsäure zurück, die nach dem Glühen gewogen wird. Die Menge des Bleis ergiebt sich aus der Differenz.

Der Bleihüttenproceß.

§ 982. Das Blei findet sich in der Natur in zahlreichen Mineralien; die wichtigsten sind: das Schwefelblei, PbS, oder Bleiglanz, und das kohlensaure Bleioxyd, $PbO.CO^2$, oder Weißbleierz, auch Bleispath genannt; von geringerer Bedeutung für die Bleigewinnung sind die folgenden Mineralien: schwefelsaures Bleioxyd, $PbO.SO^3$, phosphorsaures Bleioxyd mit Chlorblei oder Grünbleierz, $3PbO.PO^5+PbCl$, ferner der Bournonit, den man als ein Doppelsalz aus zwei Schwefelsalzen betrachten kann, nämlich: $(Cu^2S)^3.SbS^3+2[(PbS)^3.SbS^3]$; wegen ihres seltenen Vorkommens ganz unwesentlich

für die Bleigewinnung sind Selenblei, Chlorblei, dann wolframsaures, chromsaures und vanadinsaures Bleioxyd.

Der Bleiglanz findet sich meistens auf Gängen im Urgebirge und Uebergangsgebirge; er kommt indessen oft auch in Lagern im Uebergangsgebirge und im unteren Secundärgebirge vor. Endlich findet er sich auch in gewissen Sandsteinen, die dem bunten Sandstein angehören, körnig eingesprengt, aus denen er leicht mechanisch abgeschieden werden kann, wenn der Sandstein nicht zu hart ist.

Der Bleiglanz wird immer einer mechanischen Aufbereitung unterworfen. Das Erz wird zuerst mit der Hand verlesen, um gleich die schmelzwürdigen Stücke, das Stufferz, auszuscheiden; der Rest wird unter Walzen zermalmt und gesiebt. So erhält man wieder eine Portion schmelzwürdiges Erz, während ein anderer Theil des Erzes innig mit Gangart gemengt erhalten wird; dieses wird gepocht, dann in Setzkasten oder auf Heerden gewaschen. Diese mechanischen Vorbereitungen liefern einen mehr oder weniger feinen Schlich, der nun verschmolzen wird.

Der Bleiglanz enthält häufig viel Silber, so daß man dasselbe daraus mit Vortheil abscheiden kann, das metallurgische Verfahren richtet sich dann sowohl auf die Gewinnung des Bleis, als auch des Silbers. Mancher Bleiglanz enthält so viel Kupferkies, und giebt bei einem gewissen Punkte seiner Bereitung einen Stein, der reich genug an Kupfer ist, um als Kupfererz bearbeitet werden zu können.

Das kohlensaure Bleioxyd bildet kleine Lager in der Secundärformation; meistens findet es sich in der Nähe von Bleiglanzlagern. Seine hüttenmännische Behandlung ist sehr einfach, man schmilzt es in Berührung mit Kohle in kleinen Schachtöfen; das Blei wird reducirt und scheidet sich leicht von den Schlacken.

Die Ganggesteine, die meistens die Bleierze begleiten, sind: Quarz, kohlensaurer Kalk, Schwerspath und Flußspath. Man muß nun dafür sorgen, daß die Beschickung die Bestandtheile enthält, welche eine leicht flüssige Schlacke liefern. Um dies zu

erreichen, ist man oft genöthigt einen Zuschlag als Flußmittel zuzusetzen.

§ 983. Die Bleigewinnung aus dem Bleiglanz wird hauptsächlich nach zwei Verfahrungsarten betrieben:

Das erste Verfahren, die sogenannte Niederschlagsarbeit, besteht darin, daß man das Erz mit metallischem Eisen schmilzt, wodurch ihm der Schwefel entzogen und Blei ausgeschieden wird. Nach der Theorie muß man also schmelzen:

1 Aeq. Schwefelblei	1494,5
1 „ Eisen	350,0
	1844,5

Man erhält daraus:

1 Aeq. Blei	1294,5
1 „ Schwefeleisen	550,0
	1844,5

Das zweite Verfahren, die sogenannte Röstarbeit, gründet sich auf die schon oben (§ 965) angegebenen Zersetzungen.

Schmilzt man 1 Aeq. Schwefelblei mit 2 Aeq. Bleioxyd, so erhält man 3 Aeq. metallisches Blei und 1 Aeq. schweflige Säure, welche entweicht:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

Schmilzt man 1 Aeq. Schwefelblei mit 1 Aeq. schwefelsaurem Bleioxyd, so erhält man unter Entwickelung von 2 Aeq. schwefliger Säure 2 Aeq. Blei:

$$PbS + PbO.SO^3 = 2Pb + 2SO^2.$$

Bei diesem zweiten Verfahren wird der Bleiglanz in Flammöfen geröstet, bis sich eine gewisse Menge von Bleioxyd und von schwefelsaurem Bleioxyd gebildet hat; man verstärkt nun das Feuer, nachdem die zuvor geröstete Masse innig gemengt ist, worauf alle Thüren des Ofens gut geschlossen werden. Hiebei tritt die obige Zersetzung zwischen dem Schwefelblei, dem Blei-

oxyde und dem schwefelsauren Bleioxyde ein, wodurch Blei reducirt wird.

§ 984. Die Niederschlagsarbeit, oder die Reduction des Bleis vermittelst Eisen, wird vorzüglich bei Erzen mit sehr kieselreicher Gangart angewandt, welche sich bei der Röstarbeit unvortheilhaft bearbeiten, indem dann ein großer Theil des Bleis als Oxyd mit der Kieselsäure in die Schlacken geht und nicht vom Schwefelblei zersetzt wird. Im Harz verfährt man z. B. in Clausthal folgendermaßen:

Ausgelesenes Erz, Stufferz und Schliech werden mit verschiedenen Schmelzprodukten und Eisengranalien verschmolzen. Die gewöhnliche Beschickung für das Schliechschmelzen besteht aus:

34	Centner	Erz und Schliech, worin 24 Centner reiner Bleiglanz enthalten sind;
4—5	„	Heerdscherben von der mit Glätte durchdrungenen Sohle der Treibheerde;
1	„	Abstrich vom Abtreiben;
39	„	Bleischlacken vom Schliechschmelzen oder vom Steinschmelzen. Diese Schlacken sollen als Flußmittel für die Gangart dienen.
4½	„	Eisengranalien.

Das Ausschmelzen geschieht in einem Schachtofen (Fig. 519, 520, 521 und 522) von 6—7 Meter Höhe und 1 Meter größter Breite. Am Grunde findet sich in der Sohle eine Vertiefung, der Heerd, der zum Theil aus dem Ofen hervorragt. Die Sohle dieser Vertiefung besteht aus zwei Sandsteinen, die rinnenförmig gegen einander stehen, und mit schwerem Gestübbe aus Thon und Kohle beschlagen sind; die Abstichsrinne ragt aus dem Ofen hervor und leitet das ausgeschmolzene Blei in den äußeren Stichheerd E. Ein Gebläse mündet durch 2 Formen in den Ofen, die der Schlackenseite gegenüber liegen.

Das Erz wird auf der Formseite eingebracht, und das Brennmaterial auf der anderen Seite. Es setzen sich nun bald Schlacken, die durch den kalten Luftstrom rasch erkaltet sind an die Formen. Der Arbeiter sucht dies Annasen so zu fördern, daß

die Nase der Form als ein etwa 2 Decimeter langer Kanal in den Ofen hineinragt. Der Zweck der Nase ist, daß der Wind nicht gerade auf das Erz, sondern auf die Kohlen geleitet wird, um jenes

Fig. 519.

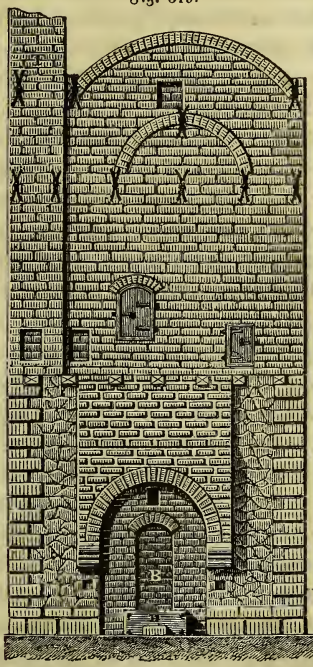
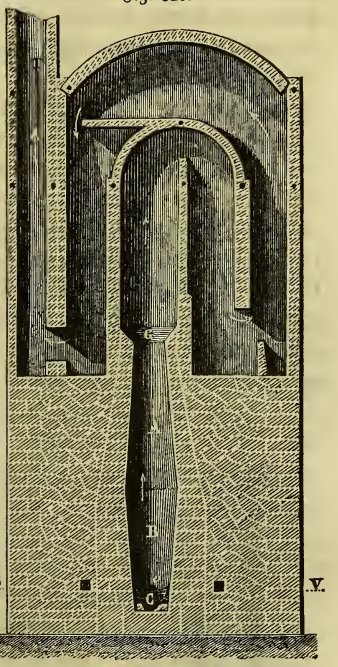


Fig. 520.



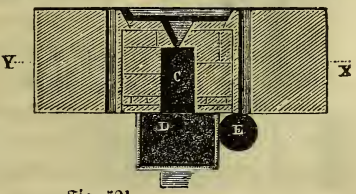


Fig. 521.

vor der oxydirenden Wirkung zu schützen, die sonst viel Bleioxyd in die Schlacken führen würde. Der Schmelzer hat die größte Sorgfalt auf die, je nach dem Gange des Ofens, erforderliche

Form der Nase zu verwenden. Die Hitze darf im oberen Schacht nicht zu hoch steigen, weil sich sonst viel Bleiglanz verflüchtigen würde. Um jedoch alles verflüchtigte Blei wieder zu gewinnen ziehen die Gase aus der Gicht G, ehe sie in den Schornstein T gelangen, durch mehrere Verdichtungskammern (Fluggestübbekammern), die über dem Schmelzofen liegen, wo sie nun viel bleihaltigen Staub absetzen, den man nach jeder Campagne sammelt und mit zur Beschickung verwendet.

Die Schlacken fließen während des Schmelzens beständig aus. Das Schlackenloch wird von den etwa erstarrenden Schlacken stets gereinigt. Wenn sich die innere Heerdvertiefung mit metallischer Masse gefüllt hat, so öffnet man den Abstichkanal, der die Verbindung zwischen dem äußeren und inneren Stichheerde D und E herstellt. Die ausgeflossene Masse scheidet sich dort in zwei Schichten: die untere ist metallisches Blei; die obere besteht aus Halb-Schwefelblei, Pb^2S, gemengt mit anderen Schwefelmetallen des Erzes, so wie aus dem Schwefeleisen, was sich aus dem zugesetzten Eisen gebildet hat. Diese Masse heißt der erste Bleistein oder der Schliechstein.

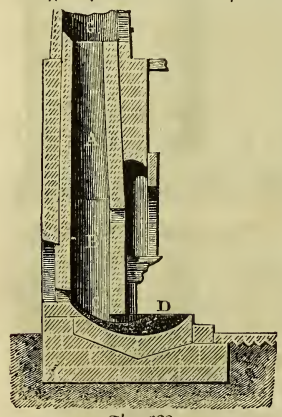


Fig. 522.

Er erstarrt rasch und wird herausgezogen. Das Blei wird ausgeschöpft und in Formen zu linsenförmigen Scheiben gegossen. Die reinsten d. h. die bleifreiesten Schlacken werden fortgeworfen; diejenigen aber, welche auf dem Stein im Stichheerde schwimmen, enthalten stets Bleikörner und werden der nächsten Beschickung zugesetzt; sollte es dazu an bleireichen Schlacken fehlen, so benutzt man die bleiarmen Schlacken. Die obige Beschickung (§ 984) zum Schlichschmelzen, eine Schmelzpost, liefert 19 Ctn. Blei und 7—8 Ctn. Stein, worin 2—2½ Ctn. Blei enthalten sind.

§ 985. Die ersten Bleisteine, Schliechsteine, sammelt man, bis davon eine genügende Menge zur besonderen Bearbeitung

vorhanden ist. Diese Steine werden in Haufen geröstet über einem Holzhaufen, wobei ein großer Theil des Schwefels als schweflige Säure entweicht. Diese erste Röstung dauert etwa 3—4 Wochen. Der Rückstand wird nun verlesen. Die gehörig gerösteten Stücke werden verschmolzen; die übrigen werden nochmals geröstet. Meistens sind vier Röstungen erforderlich, um alles gehörig vorzubereiten.

Zu einer Schmelzpost zum Steinschmelzen nimmt man:

32 Ctn. gerösteten Schliechstein;
30 „ reiche Schlacken vom Schliechschmelzen;
4—5 „ Treibheerd;
2 „ Abstrich;
2 „ Schlacken vom Glättanfrischen;
1 „ Eisengranalien.

Das Schmelzen geschieht in einem Schachtofen oder in einem niedrigen Hohofen (Fig. 523, 524 u. 525) von etwa 1,5 Meter Höhe, dessen oberer Theil C weiter als der untere ist. Fig. 525 zeigt denselben im Grundriß, im horizontalen Durchschnitt in der Höhe der Form. Fig. 524 giebt einen Aufriß desselben, einen vertikalen Durchschnitt nach der Linie XU in Fig. 525. Endlich ist in Fig. 523 eine Ansicht des Ofens von der Vorderseite gegeben. Eine einzige Form T mündet in den Ofen, an der man die Nase 1 Dezimeter lang zu erhalten sucht. Im Grunde des Ofens befindet sich der Gestübbeheerd E, der schon etwas aus dem Ofen hervorragt; er communicirt durch einen Abzugscanal mit dem äußeren Heerde F, der etwas niedriger als E liegt.

Als Brennmaterial pflegt man hiebei Cokes anzuwenden.

Beim Steinrösten wird das schwarze Schwefeleisen in Oxyd verwandelt. Beim Schmelzen im Schachtofen verbindet sich das Eisenoxyd mit den Silicaten der Schlacke und mit der Asche des Brennmaterials. So entsteht eine neue leichtflüssige Schlacke, die beständig abfließt. Das Schwefelblei wird vom Eisen reducirt, so daß man eine neue Portion Blei und auch wieder einen Bleistein erhält; dieser wird abgehoben und das Blei in Scheiben gegossen. Die oben angegebene Schmelzpost zum Schliech-

stein-Schmelzen liefert 12 Ctn. Blei und 8 Ctn. vom zweiten Stein. Diesen nennt man den Stein vom ersten Durchstechen. Sobald sich davon eine hinlängliche Menge angesammelt hat, so behandelt man ihn ähnlich, wie den Stein vom Schliech-

Fig. 523.

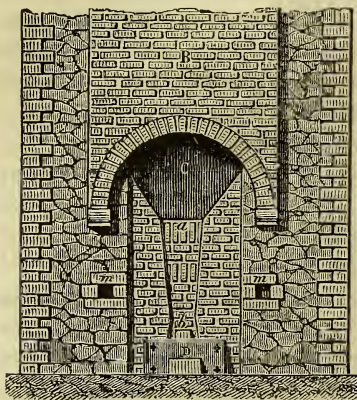
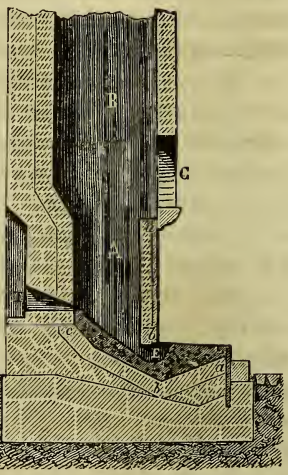


Fig. 524.



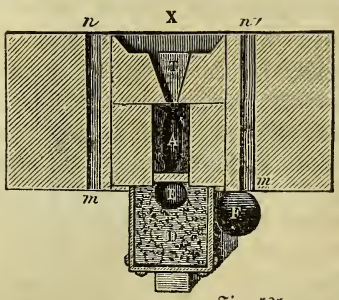


Fig. 525.

schmelzen, nach 3—4maligem Rösten kommt er, ähnlich wie der Schliechstein beschickt, in den Schachtofen. So erhält man wieder Blei und einen Stein. Die Behandlung des Steins wird so fortgesetzt.

Das Kupfer, was im Erze enthalten ist, hat größere Verwandtschaft zum Schwefel als das Blei, und geht deshalb stets in den Stein über, so daß es sich im Stein vom dritten Durch-

stechen so wesentlich angesammelt hat, daß man diesen Stein als ein sehr reiches Kupfererz weiter behandelt, er heißt deshalb Kupferstein.

§ 986. Wenn die Gangart vom Bleiglanz sehr kieselreich ist, so giebt man der Röstarbeit den Vorzug vor der Niederschlagsarbeit. Dies Verfahren wird in England, in Kärnthen, in den meisten französischen Bleihütten, vorzüglich in Poullaouen in der Bretagne und in Pont-Gibaud in der Auvergne angewandt.

Der Erzschlich wird auf der Sohle eines Flammofens (Fig. 526 und 527) ausgebreitet. Dieser Ofen hat 3—4 Meter

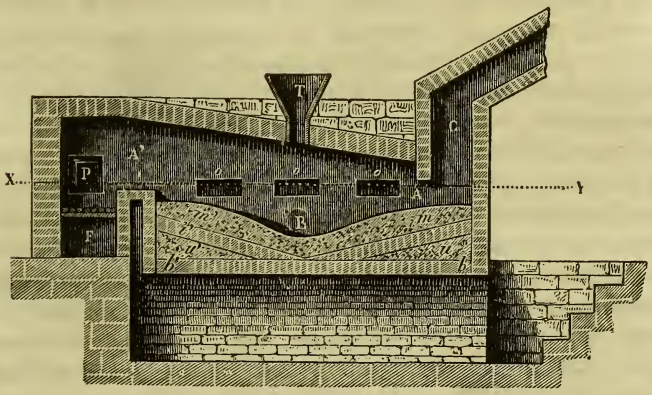


Fig. 526.

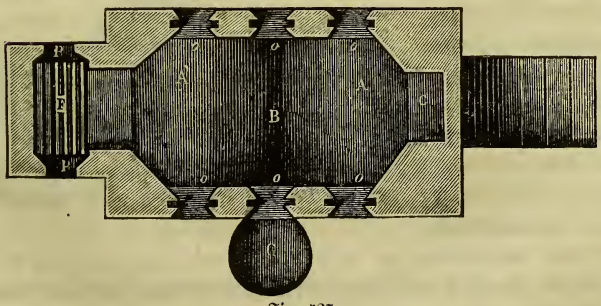


Fig. 527.

Länge und fast eben so viel in der Breite. Die Sohle besteht

entweder aus gestampften Schlacken oder aus einem quarzarmen Lehm. In der Mitte der Sohle befindet sich eine Vertiefung B, worin sich das geschmolzene Metall sammelt. Ein kleiner Abstichcanal gestattet das Blei nach außen abzulassen, wo es dann in gußeisernen Kesseln G aufgefangen wird. Der Schliech wird durch einen Trichter in eine Oeffnung T im Gewölbe des Ofens eingefüllt. Drei Oeffnungen o, o, o in jeder Seitenwand des Ofens dienen als Arbeitslöcher. Auf dem Roste F wird mit Steinkohlen gefeuert. Die Flamme und der heiße Luftstrom ziehen aus dem Ofen in lange Condensationscanäle ab, wo sie alle verflüchtigte oder mechanisch mit fortgerissene Theile absetzen.

Die Erzmenge, welche man auf einmal in den Ofen bringt, ist sehr verschieden. In England nimmt man 20—24 Ctn. Erz, dieses wird sehr gleichförmig auf der Sohle des Ofens ausgebreitet und 2—4 Stunden bei Dunkelrothglühhitze geröstet; dabei entweicht schweflige Säure und es bildet sich viel Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd. Die Masse wird mit einem eisernen Gezähe fleißig umgewendet, um durch Erneuerung der Oberfläche die Röstung zu befördern. Nach Ablauf dieser Zeit schließt der Arbeiter die Thüren und verstärkt das Feuer. Das noch unveränderte Schwefelblei wirkt nun auf das Bleioxyd und das schwefelsaure Bleioxyd; es scheidet sich metallisches Blei und Halb-Schwefelblei, Pb^2S, ab, welches einen sehr leichtflüssigen Stein bildet. Beide, Metall und Stein, fließen zuerst in der inneren Vertiefung zusammen; man läßt sie nach einiger Zeit nach außen abfließen. Nun beginnt die zweite Röstung der noch auf der Heerdsohle befindlichen Masse; die Thüren werden geöffnet und das Feuer vermindert, dabei wird die Masse fleißig umgerührt. Nach einiger Zeit werden die Thüren wieder geschlossen und das Feuer wird verstärkt, wodurch wieder Blei ausgeschmolzen wird; man wiederholt diese abwechselnden Arbeiten mehrere Male.

In einigen Hütten wirft man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Kalk auf die Heerdsohle, wodurch die große Leichtflüssigkeit der Schlacken vermindert wird. In andern setzt man zu gewisser Zeit Kohlenpulver zu, um das Bleioxysulfuret zu

zersetzen und die zu stark gerösteten Theile zu reduciren. Gegen das Ende der Arbeit, wenn das meiste Blei ausgeflossen ist, bleibt eine verschlackte Masse auf der Sohle, die noch mit metallischem Blei getränkt ist. Man scheidet daraus noch viel Blei ab, indem man ein sehr starkes Feuer giebt und langsam erkalten läßt. Man nennt diese Arbeit das Pressen; das zuerst ausgeschmolzene Blei, welches am reinsten ist, heißt dagegen Jungfernblei. Die ganze Arbeit dauert in England 7—8 Stunden, in Frankreich 12—16 Stunden. Die beim Verschmelzen des Bleiglanzes in Flammöfen fallenden Steine werden in England bei der nächsten Erzröstung zugesetzt. Auf den meisten Hütten des Continents bringt man dieselben in einen Schachtofen.

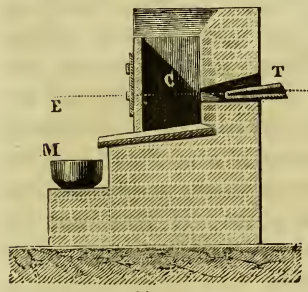


Fig. 528.

Oft röstet man die Steine in Haufen, worauf sie unter passendem Zuschlag von Schlacken in einem sehr niedrigen Schachtofen, dem sogenannten schottischen Ofen verschmolzen werden. Bei dieser Schmelzung wirken Schwefelblei und Bleioxyd zersetzend auf einander. Man erhält Blei, einen Stein und Schlacken. Der schottische Ofen ist in Fig. 529 im Grundriß dargestellt, in Fig. 528 im vertikalen Durchschnitt nach der punktirten Linie A B. Dieser Ofen hat nur 1 Meter Höhe; er ist nur mit einer Form T versehen. Das metallische Blei und der Stein sammeln sich in dem gußeisernen Kessel M. Die im unteren

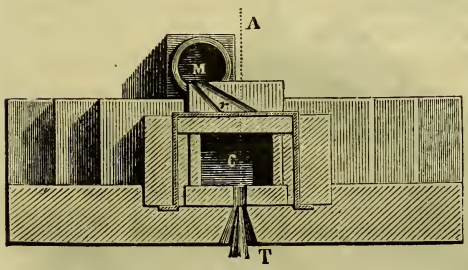


Fig. 529.

Theile des Ofens angesammelten Unreinigkeiten, Krätzen, werden von Zeit zu Zeit herausgezogen und, da sie sehr bleireich sind, wieder in den Ofen geworfen.

§ 987. Das so erhaltene Blei ist oft so reich an Silber, daß sich dieses vortheilhaft aus dem Blei gewinnen läßt; es heißt dann Werkblei. Um das Silber abzuscheiden, schreitet man dann zum Treiben auf dem Treibheerde. Dies Verfahren gründet sich darauf, daß sich das Blei beim Erhitzen an der Luft oxydirt, während das Silber sich dabei metallisch erhält und sich also in dem noch nicht oxydirten Blei stets mehr ansammelt, bis endlich alles Blei oxydirt ist und fast reines Silber zurückbleibt. Wenn die Oxydation des Bleies rasch erfolgen soll, so muß das entstandene Bleioxyd stets entfernt werden; hiezu ist es aber erforderlich, daß dasselbe bis zum Schmelzen erhitzt wird. Von der convexen Oberfläche des geschmolzenen Metalles fließt nun das gebildete Oxyd, die Glätte, stets seitlich ab und sammelt sich zwischen dem Metall und der Gefäßwand; wenn man diese an einem Punkte zweckmäßig einschneidet, um eine Abflußrinne zu bilden, so kann man die Glätte in dem Maaße, wie sie entsteht, abfließen lassen, ohne daß das geschmolzene Metall ausfließt.

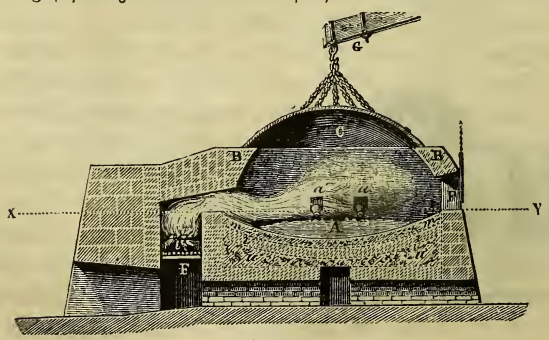


Fig. 530.

Die Figuren 530, 531 und 532 stellen einen Treibheerd dar, wie man ihn am Harz zu Clausthal anwendet. Fig. 531 giebt einen Grundriß desselben, der horizontale Durchschnitt

ist nach der Linie **XY** in Fig. 530 genommen. Fig. 530 zeigt einen vertikalen Durchschnitt des Ofens, nach der Ebene,

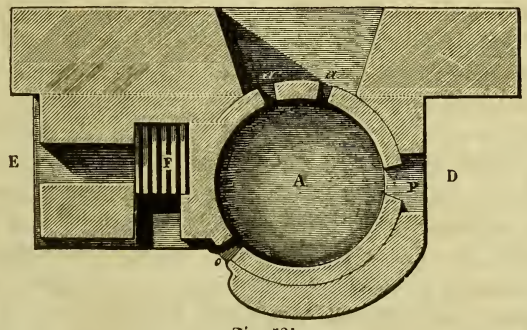


Fig. 531.

welche durch die Linie **ED** in Fig. 531 geht. Endlich bietet Fig. 532 eine Vorderansicht des Ofens dar. Der Treibheerd

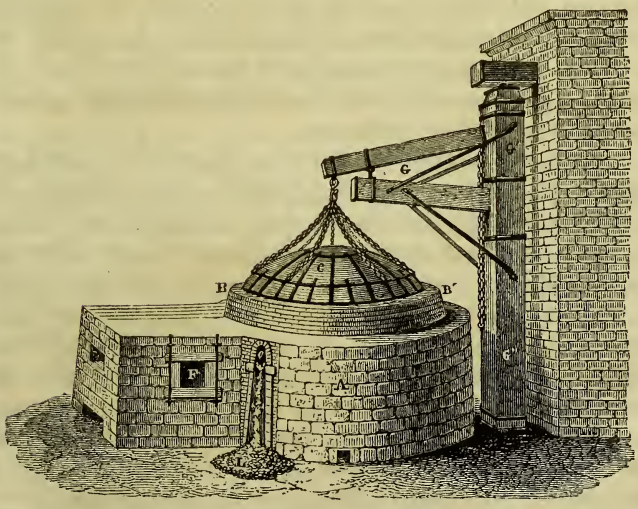


Fig. 532

ist eine Art von Flammofen, der aus dem runden Ofen **A** und dem Seitenheerde **F** besteht. Die Sohle des Heerdes,

welche die Form eines Kugelsegmentes hat, wird aus Mauersteinen i i aufgeführt, die auf einer Unterlage von Schlacken u u ruhen. Der Ziegelheerd i i wird mit einer Lage von Mergel m m, der sich dazu eignet, bekleidet; diese Bekleidung muß mit großer Sorgfalt aufgetragen und nach jedem Treiben erneuert werden. Sie bildet den eigentlichen Treibheerd. Das Gewölbe des Ofens wird von einem Deckel aus starkem Eisenblech, C, gebildet, der mittelst Ketten an dem Krahne G G′ G″ hängt, so daß er leicht gehoben und herabgelassen werden kann. An seiner Innenseite ist dieser Deckel mit Thon beschlagen. Der Ofen hat 5 Oeffnungen: durch die zwei Oeffnungen a, a′ münden die Formen von 2 Gebläsen, deren Wind beständig auf die Oberfläche des geschmolzenen Bleis strömt und zugleich die Glätte von der Oberfläche forttreibt; die Oeffnung P dient zum Einsetzen des Werkbleis; endlich ist die Oeffnung o das Abzugsloch für die Glätte. Diese letzte Oeffnung, die Glättgasse, ist beim Beginn des Treibens verschlossen; sie wird hernach geöffnet und allmählig immer tiefer eingeschnitten, so daß der Rand dieser Rille sich stets mit dem geschmolzenen Metalle in gleichem Niveau befindet. Die aus o abfließende Glätte sammelt sich in L auf der Hüttensohle, wo sie erstarrt.

Soll eine Treibarbeit beginnen, so muß also zuerst der Heerd vorgerichtet werden. Der Deckel C wird aufgezogen, der Heerd vom vorigen Treiben, der stark von Glätte durchdrungen ist, wird zerschlagen und beim Schliech- oder Stein-Schmelzen (§ 984 und 985) zugesetzt. Die aus Ziegeln gemauerte Sohle i i wird mit Wasser angefeuchtet, und allmählig mit mehreren Lagen von Mergel überzogen; jede Lage wird mit einem Stempel recht fest gestampft. Nun wird der Deckel herabgelassen und alle Fugen genau mit Thon verstrichen.

Man bringt 160 Centner Werkblei in den Ofen und setzt das Feuer in Gang. Das Blei ist bald geschmolzen, worauf man das Gebläse anfangs schwach wirken läßt. Die Oxydation beginnt; die Oberfläche des Metallbades bedeckt sich mit einem schwärzlichen Staube von Bleioxyd, gemengt mit fremden Substanzen. Diese Substanz schmilzt aber nicht bei der schwachen

Hitze: sie bildet den Abstrich. Von Zeit zu Zeit wird etwas Kohlenstaub auf das Bad gestreut, der Arbeiter zieht den Abstrich mittelst eines Holzscheites, das am Ende einer Eisenstange kreuzförmig befestigt ist, zum Abflußloch der Glätte heraus. Nach einiger Zeit zeigt sich geschmolzene Glätte. Die erste ist unrein und schwarz und wird, als schwarze Glätte, besonders aufgehoben; sie ist silberhaltig; nun folgt die reine Glätte, die als solche in den Handel gelangt oder auf Blei benutzt wird. Der Wind wird nun verstärkt und so die Oxydation beschleunigt. Oft stellt man vor die Gebläse kleine rotirende Eisenscheiben, um den Wind zu brechen und ihn gleichförmiger über die Oberfläche des Metalls zu vertheilen. Das Treiben wird fortgesetzt, bis sich kein Blei mehr oxydirt und das Blicksilber zurück bleibt.

In dem Augenblicke, wo das letzte Blei oxydirt wird und also das Treiben beendigt ist, zeigt sich eine eigenthümliche Erscheinung, der sogenannte Silberblick. Während des ganzen Verlaufs der Oxydation erscheint das Metall glänzender, als die Ofenwände, und freilich ist auch die Temperatur des Metalls höher, weil es außer der freien Wärme des Ofens, noch alle die Wärme absorbirt, die bei der Verbindung des Bleis mit Sauerstoff frei wird. Wenn sich das Blei vollständig oxydirt hat, so verschwindet die zweite Wärmequelle, und der zurückgebliebene kleine Silberkuchen kühlt sich rasch bis zur Temperatur des umgebenden Raumes ab, wodurch er seinen früheren Glanz verliert und matt wird. Andererseits bleibt in dem Augenblicke, wo sich das letzte Blei oxydirt, nur noch eine zarte Haut von geschmolzener Glätte, die stets noch dünner wird, auf dem Silber zurück; sie ist es, die ähnlich wie eine Seifenblase, die rasche Folge von Farben darbietet. Endlich zerreißt diese Haut, wie ein Schleier, und das Silber tritt mit blanker Oberfläche hervor. Diese am Ende des Treibens auftretende rasche Folge von optischen Erscheinungen nennt man den Silberblick.

Sobald das Silber geblickt hat, gießt der Arbeiter erst heißes, dann kaltes Wasser auf den Heerd. Das herausgenommene Blicksilber enthält etwa $\frac{1}{6}$ Blei; um es davon zu reinigen, wird

es dem Feinbrennen unterworfen, was beim Silber näher beschrieben werden wird.

Eine Treibarbeit dauert gewöhnlich 30 Stunden, die zur Anfertigung des Heerdes nöthige Zeit mit einbegriffen.

Aus 160 Centner Werkblei vom Schliechschmelzen erhält man zu Clausthal:

56 Mark Silber (=28 Pfund),
118 Centner Glätte,
21 „ Heerd,
15 „ Abstrich,
6 „ reiche Glätte.

Die reiche Glätte, welche gegen das Ende des Treibens fällt, wird wegen ihres Silbergehaltes besonders aufgesammelt und benutzt

Aus 160 Centner Werkblei vom Steinschmelzen erhält man dort:

62 Mark Silber,
112 Centner Glätte,
21 „ Heerd,
18 „ Abstrich,
9 „ reiche Glätte.

Als Brennmaterial dient beim Treiben Holz.

Da die erhaltenen großen Mengen von Glätte im Handel nicht hinlänglichen Absatz finden, so wird die meiste Glätte auf Blei verschmolzen. Diese Reduction der Glätte nennt man das Glättanfrischen. Die Glätte wird mit Kohle in einem Schachtofen verschmolzen, der mit einem äußeren Abstichheerde versehen ist. Die dabei fallenden Schlacken werden beim Schliechschmelzen zugesetzt. Das in Blöcke gegossene Blei kommt dann als Frischblei oder Weichblei in den Handel.

§ 988. Sobald der Silbergehalt des Werkbleis nicht unter $^1/_{3000}$ beträgt, kann das Silber noch mit Vortheil durch die Treibarbeit gewonnen werden, falls nicht ein besonders hoher Preis des Brennmaterials hinderlich ist. Man ist aber in neuester Zeit dahin gelangt, auch aus viel ärmerem Werkblei

noch Silber zu gewinnen, nämlich mittelst des Affinirens durch Krystallisation; hiebei wird das Werkblei in armes Blei und in treibwürdiges Werk geschieden. Dies Verfahren beruht auf folgendem Grundsatze: Wenn man eine größere Masse von geschmolzenem silberhaltigem Blei langsam erkalten läßt, und die Masse fleißig mit einem eisernen Spatel umrührt, so scheidet sich bald ein krystallinisches Pulver aus, welches man mit einer Schaumkelle herausschöpfen kann, so wie es sich bildet. Wenn man auf diese Weise eine hinreichende Menge Metall als krystallinisches Pulver ausgeschöpft hat, so zeigt sich das zuerst erstarrte Metall viel ärmer an Silber als das noch flüssige. Durch hinreichend häufige Wiederholung dieser Arbeit, sowohl mit dem zuerst erstarrten, als dem zuletzt noch flüssig gebliebenen, kann man einerseits das Blei stets ärmer und ärmer, und andererseits stets reicher und reicher erhalten. Erst wenn der Silbergehalt hinlänglich angesammelt ist, schreitet man zum Abtreiben.

§ 989. Das metallische Blei wird in dünnen Blechen zur Belegung von Terrassen, Rinnen u. s. w. benutzt, auch zu Röhren für Wasserleitungen. Um diese Bleche anzufertigen, muß das Blei zuerst zu dünnen Platten gegossen werden. Das geschieht auf einer ganz horizontalen Marmorflur, auf die das geschmolzene Blei gegossen wird. Die Größe der Platten wird durch hölzerne Leisten genau bezeichnet; die Platten kommen dann ins Walzwerk. Dieses besteht aus zwei gußeisernen Cylindern, von denen aber nur einer, nämlich der untere, von der Maschine bewegt wird. Der obere Cylinder wird dann nur durch die Reibung in Bewegung gesetzt; mittelst eines Gegengewichtes läßt sich sein Druck auf die Bleiplatte reguliren. Stellschrauben, die gegen die beiden oberen Zapfenlager drücken, begränzen die Erhebung des Cylinders und reguliren also die Dicke des Bleches. Da sich diese Schrauben unabhängig von einander bewegen, so kann man auf der einen Seite stärkeren Druck hervorbringen, wo sich etwa die Platte am wenigsten ausplattet, und so ein gleichförmiges Auswalzen erzielen. Auf jeder Seite der Cylinder stehen Tische mit eiserner Bahn, welche die Platten aufnehmen

und richten. Man walzt 5—6 Platten nach einander aus; darauf läßt man sie in umgekehrter Richtung wieder durch die Walzen gehn, nachdem man zuvor die Walzen so gestellt hat, daß sie sich in entgegengesetzter Richtung drehen. Dies Verfahren wird fortgesetzt, bis die Bleiplatten die gewünschte Dünne erlangt haben.

Fig. 533.

Die Bleiröhren ohne Loth werden durch Auswalzen auf einer eisernen Spindel zwischen gerieften Walzen verfertigt. Zuerst gießt man das Blei über eine eiserne Spindel ef in einer gußeisernen Form abcd (Fig. 533). Die Spindel hat den Durchmesser des verlangten Bleirohrs. Man erhält so ein dickwandiges Bleirohr von 0,6—0,7 Meter Höhe. Dieses Rohr wird nun auf eine längere Spindel gesteckt, die den gleichen Durchmesser hat, wie die Gußform ef; es wird nun zwischen Walzen ausgereckt, die den für das Blechwalzen dienenden, ähnlich sind. Dies Ausrecken wird fortgesetzt bis das Rohr bei noch genügender Stärke die gewünschte Länge erreicht hat.

Schrotfabrikation.

§ 990. Zur Fabrikation des Schrotes bedient man sich entweder eines sogenannten Hartbleis, welches etwas Arsenik und Antimon enthält, oder man legirt 100 Th. Blei mit 0,3—0,8 Th. Arsenik. Durch diesen schwachen Zusatz von Arsenik wird erreicht, daß sich dies Blei zu ganz sphärischen Tropfen formt. Zum Guß dient eine Schaumkelle aus Eisenblech, welches die Form eines Kugelsegmentes hat und mit Löchern durchbohrt ist, die den Durchmesser des verlangten Schrotes haben. Man drückt zuerst in der Kelle die Bleikrätze zusammen, welche sich auf dem geschmolzenen Metall gebildet hatte, so daß die Wände der Gußkelle ganz damit überzogen sind. Nun schüttet man mit einem Löffel Blei in kleinen Quantitäten auf; es filtrirt durch die Bleikrätze und fällt in Tropfen durch die Löcher. Man muß sie von einer bedeutenden Höhe herabfallen lassen, damit

sie während des Falles Zeit haben zu erstarren; man fängt sie dann in Wasser auf. Diese Arbeit wird deshalb in Thürmen oder in Grubenschachten ausgeführt. Je gröber das Korn des Schrotes ist, um so beträchtlicher muß die Fallhöhe sein. Mit Hülfe rundlöcheriger Siebe wird das Schrot dann nach dem verschiedenen Caliber sortirt. Die glänzende Oberfläche erhält es dadurch, daß man es in Tonnen mit etwas Graphit drehen läßt.

Wismuth.

Aequivalent: Bi = 1330,0.

§ 991. Das im Handel vorkommende Wismuth ist niemals völlig rein; da die Metalle, welche es gewöhnlich verunreinigen, meistens viel leichter oxydirbar sind, als das Wismuth, so kann man dieselben fortschaffen, indem man das gepulverte Metall mit 1/10 seines Gewichts Salpeter in einem irdenen Tiegel langsam erhitzt bis sich der Salpeter zersetzt. Die fremden Metalle werden oxydirt und verbinden sich nebst einem Theile des Wismuths mit dem Kali, das übrige Wismuth bleibt in Form eines Metallkuchens am Boden des Tiegels zurück.

Um chemisch reines Wismuth zu erhalten, muß man basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit schwarzem Flusse gemengt in einem Tiegel schmelzen.

Die Farbe des Wismuths ist grauweiß mit einem deutlichen Stich ins Rothe, wodurch es sich von der grauweißen Farbe anderer Metalle, wie z. B. des Zinks und Antimons, leicht unterscheiden läßt. Seine Dichtigkeit ist = 9,9. Sein Bruch ist krystallinisch, glänzend breitblätterig; es ist sehr spröde. Das geschmolzene Wismuth krystallisirt beim Erkalten sehr leicht. Man erhält es in schönen Krystallen, wenn man auf einem

Treibscherben oder in einer irdenen Schaale einige Kilogramme käufliches Wismuth, was durch eine Schmelzung mit Salpeter gereinigt ist, schmilzt und recht langsam erkalten läßt. Man stellt hiezu die Schaale auf ein erhitztes Sandbad und bedeckt sie mit einer eisernen Platte, auf die man glühende Kohlen schüttet. Nach einiger Zeit durchbohrt man mit einer glühenden Kohle die gebildete feste Kruste und läßt das flüssige Metall ausfließen. Nach vorsichtiger Entfernung der Kruste zeigt sich eine Druse von sehr schönen Krystallen, die oft mehrere Centimeter im Durchmesser haben. Diese Krystalle sind Würfel*) oder eigentlich trichterförmige vierseitige Pyramiden, ähnlich denen des Chlornatriums (§ 493). Sie zeigen sehr schöne Regenbogenfarben, die durch eine äußerst dünne Oxydschicht hervorgebracht werden, womit sich das Metall überzieht, wenn es noch heiß mit der Luft in Berührung kommt. Diese Häutchen geben ganz ähnlich, wie andere sehr dünne Schichten oder Seifenblasen zu dem Farbenspiel Veranlassung.

Das Wismuth schmilzt bei 264°; ein Thermometer in geschmolzenes Wismuth getaucht, zeigt diese Temperatur von 240° constant, so lange das geschmolzene Metall noch im Erstarren begriffen ist. Dies Metall dehnt sich wie Wasser beim Festwerden aus, weshalb die Dichtigkeit des festen Metalls geringer ist, als die des flüssigen. Bei sehr hoher Temperatur ist das Wismuth zwar flüchtig, aber seine Destillation ist doch schwer auszuführen.

An trockner Luft erhält es sich unverändert; an feuchter Luft überzieht es sich mit der Zeit mit einer sehr dünnen Schicht von Oxyd. Beim Erhitzen an der Luft brennt das Wismuth mit einer kleinen blauen Flamme, wobei es einen gelben Rauch bildet. Erst bei sehr hoher Temperatur vermag das Wismuth Wasser zu zersetzen; in der Kälte kann es dies selbst in Gegenwart kräftiger Säuren nicht bewirken. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift das Wismuth nur schwach an; auch Schwefelsäure wirkt nur in der Hitze, und wenn sie concentrirt

*) Prof. G. Rose hat vor Kurzem gefunden, daß diese Krystalle Rhomboeder sind.

ist, darauf ein unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure löst dagegen das Wismuth rasch und vollständig auf.

Verbindungen des Wismuths mit Sauerstoff.

§ 992. Wismuth verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen:

1) das Wismuthoxyd, Bi^2O^3;

2) die Wismuthsäure, Bi^2O^5.

Eine andere Verbindung aus Wismuth und Sauerstoff, entsprechend der Formel BiO^2, müssen wir als wismuthsaures Wismuthoxyd betrachten, und geben ihr deshalb die Formel $Bi^2O^3 . Bi^2O^5$.

Wismuthoxyd, Bi^2O^3.

§ 993. Das Wismuthoxyd Bi^2O^3 wird durch Rösten des Metalles an der Luft, oder besser durch Zersetzung des basisch salpetersauren Wismuthoxydes in der Hitze erhalten. Es bildet ein hellgelbes Pulver, welches bei Rothglühhitze schmilzt und ein dunkles gelbes Glas liefert. Irdene Tiegel werden leicht davon zerfressen. Es ist nicht merklich flüchtig; seine Dichtigkeit ist $= 8{,}45$.

Wismuthoxydhydrat wird als weißes Pulver erhalten, wenn man basisch salpetersaures Wismuthoxyd durch Alkali zersetzt. Läßt man dies Hydrat mit Kalilösung sieden, so verliert es sein Wasser und verwandelt sich in gelbes krystallinisch pulveriges Wismuthoxyd.

Es besteht aus:

Wismuth	89,86
Sauerstoff	10,14
	100,00

Einige Chemiker betrachten dies Sesquioxyd des Wismuths, Bi^2O^3, als ein Monoxyd, BiO, und nehmen dann das Aequivalentgewicht des Wismuths um $\frac{1}{3}$ niedriger an, als es hier angenommen ist, nämlich statt 1330,0 nur 886,2, was sie aus folgender Proportion ableiten:

$$10{,}14 : 89{,}96 = 100 : x, \text{ wonach } x = 886{,}2.$$

Indessen stützt sich diese Annahme auf keine Analogie und kein Beispiel von Isomorphismus dieses Oxydes mit andern Monoxyden.

Wir betrachten dieses Oxyd als ein Sesquioxyd Bi^2O^3. Das Aequivalentgewicht des Wismuths ergiebt sich dann aus folgender Proportion:

$$10{,}14 : 89{,}86 = 300 : 2x, \text{ wonach } x = 1330{,}0.$$

Wismuthsäure, Bi^2O^5.

§ 994. Die Wismuthsäure, Bi^2O^5, entsteht, wenn über sehr fein zertheiltes Wismuthoxyd, was in einer concentrirten Kalilösung suspendirt ist, Chlorgas geleitet wird. Sie bildet sich auch, wenn ein Gemenge von Kali und Wismuthoxyd lange an der Luft erhitzt wird, oder besser, wenn ein Gemenge von Wismuthoxyd, Kali und chlorsaurem Kali bis zur Zersetzung des letzteren erhitzt wird. Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Wismuthsäure ist immer noch mit etwas Wismuthoxyd gemengt, was man durch verdünnte Salpetersäure ausziehen kann, ohne daß die Wismuthsäure in der Kälte davon angegriffen würde. Diese bildet nun ein hellrothes Pulver, das in der Wärme schon bald über 100° einen Theil seines Sauerstoffs verliert und sich in wismuthsaures Wismuthoxyd, BiO^2 oder $Bi^2O^3.Bi^2O^5$ verwandelt. Concentrirte Säuren zersetzen es in Sauerstoff und Sesquioxyd, Bi^2O^3.

Die verschiedenen Verbindungen der Wismuthsäure mit Wismuthoxyd sind noch wenig untersucht. Man erhält sie von verschiedener Zusammensetzung, je nachdem man entweder Kali und Wismuthoxyd verschieden lange an der Luft erhitzt, oder durch Kalilösung, worin Wismuthoxyd suspendirt ist, mehr oder weniger lange Chlorgas strömen läßt, und den Proceß unterbricht, ehe alles Oxyd in die Säure verwandelt ist. Man erhält so mehrere braune Verbindungen.

Wismuthoxydsalze.

§ 995. Das Wismuthoxyd, Bi^2O^3, ist eine schwache Basis, die mit mehreren Säuren krystallisirbare Salze bildet. Diese

Salze werden durch Wasser in schwerlösliche basische Salze, welche sich niederschlagen, und in saure Salze, die sich auflösen, zersetzt.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

§ 996. Dieses Salz wird beim Verdunsten einer Auflösung von Wismuth und Salpetersäure in großen farblosen Krystallen erhalten, die zerfließlich sind. Ihre Formel ist $Bi^2O^3.3NO^5+3HO$. Das salpetersaure Wismuthoxyd löst sich in wenig Wasser bei Zusatz von wenig Salpetersäure unzersetzt auf; bei Zusatz von mehr Wasser wird es zersetzt; es bildet sich ein weißer Niederschlag von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, was medicinische Anwendung findet. Auch wird es noch als weiße Schminke benutzt, wobei jedoch der Uebelstand statt findet, das es von Schwefelwasserstoff rasch geschwärzt wird. Seine Zusammensetzung ist sehr wechselnd, je nach der Menge von Wasser und nach der Temperatur bei seiner Fällung, so wie auch nach der Länge der Zeit, während der es mit dem Wasser in Berührung blieb. Bei sehr langem Waschen mit heißem Wasser wird ihm endlich alle Salpetersäure entzogen und es bleibt nur Wismuthoxydhydrat zurück.

Schwefelsaures Wismuthoxyd.

§ 997. Beim Kochen von gepulvertem Wismuth mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich unter Entweichen von schwefliger Säure ein weißes unlösliches Pulver von schwefelsaurem Wismuthoxyd, $Bi^2O^3.3SO^3$. Durch Wasser wird daraus ein sehr saures lösliches Salz aufgelöst und es bleibt ein dreibasisches Salz, $Bi^2O^3.SO^3+HO$, zurück.

Kohlensaures Wismuthoxyd.

§ 998. Kohlensaures Natron fällt aus einer sauren Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd basisch kohlensaures Wismuthoxyd, $Bi^2O^3.CO^2$, als einen weißen Niederschlag, der in der Wärme leicht seine Kohlensäure verliert. Es findet sich in Südcarolina als Mineral.

Verbindung des Wismuths mit Schwefel.

§ 999. Beim Erhitzen verbindet sich Wismuth direkt mit Schwefel; wenn beide Körper als feines Pulver gemengt und erhitzt werden, so enthält das zurückgebliebene Schwefelwismuth stets noch etwas metallisches Wismuth beigemengt; man muß dasselbe deshalb nochmals pulvern und mit Schwefel gemengt erhitzen; es bildet dann einen grauen, metallglänzenden Kuchen von stänglig faserigem Bruch. Seine Formel ist Bi^2S^3. Es findet sich natürlich krystallisirt und scheint mit dem Schwefelantimon, Sb^2S^3, isomorph zu sein, jedenfalls krystallisiren beide im orthorhombischen Systeme.

Aus Wismuthlösungen wird durch Schwefelwasserstoff dieselbe Verbindung als ein schwarzes Pulver gefällt.

Verbindungen des Wismuths mit Chlor.

§ 1000. Wismuth und Chlor verbinden sich direkt mit einander unter Entwickelung von Wärme, und selbst von Licht, wenn das Metall fein zertheilt ist. Wird Wismuth in einer tubulirten Retorte in einem Strome von Chlorgas erhitzt, so destillirt Chlorwismuth, Bi^2Cl^3, als eine leicht schmelzbare weiße Substanz. Dieselbe Verbindung erhält man durch Destillation von 1 Th. Wismuth mit 2 Th. Queckſilberchlorid. An der Luft zieht das Chlorwismuth rasch Feuchtigkeit an und verwandelt sich in ein krystallinisches Hydrat. Dasselbe Chlorwismuthhydrat bleibt zurück beim Verdampfen einer Auflösung von Wismuth in Königswasser. In Wasser, welches mit Chlorwasserstoff angesäuert ist, löst sich dies Chlorwismuth unzersetzt auf; von reinem Wasser wird es aber zersetzt: es bildet sich freie Chlorwasserstoffsäure, die einen Theil des Chlormetalls gelöst erhält, während ein anderer Theil desselben in Verbindung mit dem gebildeten Oxyde als Wismuthoxychlorür $Bi^2Cl^3 + 2(Bi^2O^3 + 3HO)$ niederfällt.

Wird eine Auflösung von saurem salpetersaurem Wismuth-

oxyd in eine Auflösung von Chlornatrium gegossen, so entsteht ein weißer Niederschlag aus zarten Krystallflittern, der auch ein Wismuthoxychlorür, $Bi^2Cl^3+2(Bi^2O^3+3HO)$ ist. Er wird unter dem Namen Perlenweiß als weiße Schminke benutzt.

Unterscheidungs-Merkmale für die löslichen Wismuth-Verbindungen.

§ 1001. Ein ausgezeichnetes Kennzeichen für die Auflösungen des Wismuths, die nicht gar zu viel freie Säuren enthalten, ist, daß sie sich mit viel Wasser trüben und einen weißen Niederschlag bilden.

Reine und kohlensaure Alkalien geben weiße im überschüssigen Alkali unlösliche Niederschläge.

Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfhydrat fällen schwarzes Schwefelwismuth, was sich auch im Ueberschuß des Ammoniumsulfhydrats nicht wieder auflöst.

Eisen, Zink, Kupfer fällen das Wismuth als ein schwarzes Pulver, was auf Kohle leicht schmilzt und vor dem Löthrohr in der Reduktionsflamme ein sprödes Metallkorn liefert, dessen Pulver noch den charakteristischen Stich ins Rothe erkennen läßt.

Bestimmung des Wismuths; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1002. Um das Wismuth zu bestimmen, fällt man dasselbe, wenn es sein kann, aus der salpetersauren Lösung mit kohlensaurem Ammoniak; der ausgewaschene Niederschlag wird im Porzellantiegel geglüht, wo dann Wismuthoxyd, Bi^2O^3, zurückbleibt. Das Glühen darf nicht im Platintiegel geschehen, weil derselbe dadurch leicht angegriffen wird. Das Filtrum wird für sich verbrannt, die Filterasche mit etwas Salpetersäure benetzt und aufs Neue geglüht.

Manchmal ist man genöthigt, das Wismuth durch Schwefel-

wasserstoffgas zu fällen und dadurch von andern Metallen zu trennen, die dadurch nicht gefällt werden. Auch wenn das Wismuth als Chlorür in einer Lösung enthalten ist, fällt man es besser mit Schwefelwasserstoff, als mit kohlensauren Alkalien, weil im letzteren Falle der erhaltene Niederschlag Chlorwismuth enthalten würde, was sich auch durch überschüssiges Alkali nicht wohl zersetzen läßt. Das gefällte Schwefelwismuth löst man in Salpetersäure und fällt die Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak.

Bisweilen fällt man das Wismuth metallisch durch metallisches Eisen oder Zink; das Metallpulver wird auf einem Filter gesammelt und in einem Porzellantiegel zu Oxyd geröstet; man benetzt es dann mit ein paar Tropfen Salpetersäure und glüht von Neuem, worauf das Wismuth als Oxyd gewogen wird.

Die Trennung des Wismuths von fast allen bisher betrachteten Metallen erfolgt leicht durch Schwefelwasserstoff, nur Cadmium, Zinn und Blei werden, wie das Wismuth, dadurch als Schwefelmetalle gefällt. Vom Zinn kann man das Wismuth scheiden, indem man die frisch gefällten Schwefelmetalle mit überschüssigem Ammonsulfhydrat in gelinder Wärme behandelt, wodurch nur Schwefelzinn gelöst wird. Um das Wismuth von Blei zu trennen, löst man beide in Salpetersäure und verdampft die Lösung mit überschüssiger Salpetersäure bis sich Dämpfe von Schwefelsäure entwickeln. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, welches mittelst der freien Säure nur das schwefelsaure Wismuthoxyd auflöst; während das schwefelsaure Bleioxyd zurückbleibt. Indessen läßt sich auf diese Weise keine scharfe Trennung von Blei und Wismuth ausführen. Man kennt bis jetzt kein Verfahren, wodurch sich das Wismuth vom Cadmium gut trennen ließe.

Der Wismuthhüttenproceß.

§ 1003. Das Wismuth kommt natürlich im gediegenen Zustande in solcher Menge vor, daß es als Wismutherz dienen

kann. Es bildet meistens kleine Metallfäden im Quarzfels, der sich auf Gängen im Urgebirge findet. Das sächsische Erzgebirge liefert den größten Theil des Wismuths in den Handel. Seine Gewinnung ist sehr einfach; man erhitzt nämlich das Erz in geschlossenen Räumen; bei dieser Saigerung schmilzt das Wismuth, scheidet sich aus der Gangart und fließt herab. Dieses Ausschmelzen geschieht in Röhren aus Eisenblech b d (Fig. 534), die etwas geneigt in den Ofen gelegt werden. Wenn das Erz durch die Oeffnung d in das Rohr gebracht ist, so wird dies wieder geschlossen. Die untere Oeffnung b ist mit einer Platte verschlossen, in der sich jedoch das Abflußloch o für das ausfaigernde Metall befindet. Dieses wird in irdenen Schaalen aufgefangen, die durch einige in K untergelegte Kohlen so warm gehalten werden, daß das Metall flüssig bleibt. Es wird dann in Formen gegossen.

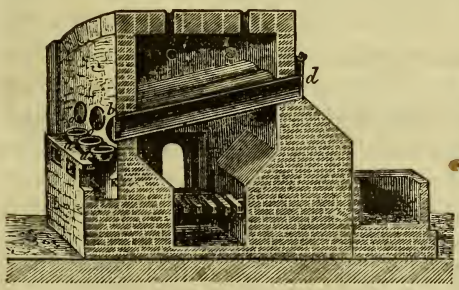


Fig. 534.

Das so erhaltene Metall enthält stets einige Schwefel- und Arsenik-Verbindungen und etwas von fremden Metallen, von denen es durch Schmelzen mit 1/10 seines Gewichts Salpeter befreit werden kann.

Antimon.

Aequivalent: Sb = 806,5.

§ 1004. Das käufliche Antimon ist selten rein; meistens enthält es etwas Arsenik, Eisen, Blei und Schwefel. Man reinigt es gewöhnlich auf die Weise, daß man es mit 1/10 seines

Gewichtes von Salpeter in einem irdenen Tiegel schmilzt. Das Antimon bildet dann einen geflossenen Metallkuchen von sehr kleinblättrigem Bruche. Seine feinkörnige Beschaffenheit ist ein Kennzeichen seiner Reinheit.

Die Farbe des Antimons geht aus dem Silberweißen etwas ins Bläuliche; es ist sehr glänzend. Seine Dichtigkeit ist gegen 6,8. Es schmilzt bei 450°. Bei Weißglühhitze giebt es so starke Dämpfe, daß es sich bei dieser Temperatur in einem Strome von Wasserstoffgas destilliren läßt; freilich in Folge der noch schwachen Tension bei dieser Temperatur nur langsam. Das geschmolzene Antimon krystallisirt beim Erkalten leicht. Auf seinem Bruche zeigt es sehr glänzende Spaltungsflächen oft von großer Ausdehnung. Diese Blätterdurchgänge des Antimons führen auf ein Rhomboeder. Die Krystallisationstendenz des Antimons zeigt sich oft recht deutlich an dem Antimon des Handels: die gegossenen Stücke desselben zeigen oft an der Oberfläche einen schönen Stern, dessen Strahlen Farnkrautblättern ähnlich sehn. Das Antimon ist so spröde, daß man es in einem Mörser leicht in feines Pulver verwandeln kann.

An der Luft erhält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; wird das geschmolzene Metall aber an der Luft erhitzt, so oxydirt es sich rasch. Bei sehr hohen Hitzgraden verbrennt es an der Luft mit heißer Flamme und starkem Rauch. Läßt man geschmolzenes und rothglühendes Antimon aus einer etwas beträchtlichen Höhe auf den Boden fallen, so zeigt sich eine sehr glänzende Verbrennungserscheinung, wobei sich ein dicker weißer Rauch bildet.

Feingepulvertes Antimon löst sich in concentrirter kochender Chlorwasserstoffsäure unter Entwickeluug von Wasserstoffgas. Schwefelsäure greift das Antimon nur, wenn sie heiß und concentrirt ist, an, wobei sich dann schweflige Säure entwickelt. Von Salpetersäure, selbst von verdünnter, wird das Antimon rasch oxydirt und in ein weißes Pulver von Antimonsäure verwandelt. Königswasser bildet mit Antimon sehr leicht Antimonchlorür, was sich in der überschüssigen Salzsäure unverändert auflöst.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

§ 1005. Antimon bildet mit Sauerstoff zwei fest bestimmte Verbindungen. Die Sauerstoffmengen in diesen Oxyden verhalten sich zu einander, wie 3 : 5. Die höchste Oxydationsstufe, Sb^2O^5, verhält sich wie eine Säure, weshalb sie Antimonsäure genannt wird. Die niedrigere Oxydationsstufe, Sb^2O^3, verhält sich wie eine schwache Basis; wir werden sie Antimonsesquioxyd oder kurz Antimonoxyd nennen.

Einige Chemiker nehmen noch ein drittes Oxyd, SbO^2, an, und nennen es antimonige Säure; es ist aber vorzuziehen, diese Verbindung als antimonsaures Antimonoxyd zu betrachten, nach der Formel, $Sb^2O^3 . Sb^2O^5$.

Antimonoxyd, Sb^2O^3.

§ 1006. Antimonoxyd entsteht beim Erhitzen von Antimon in einem unvollkommen verschlossenen Tiegel; es setzt sich an der Tiegelwand dicht über dem geschmolzenen Metalle in verlängerten stark glänzenden Prismen ab. Da das so gebildete Oxyd aber meistens auch antimonsaures Antimonoxyd enthält, so verfährt man zu seiner Reindarstellung folgendermaßen. Man tröpfelt Antimonchlorür in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron; das Antimonoxyd scheidet sich dann in kleinen Krystallen ab.

Seine Farbe ist grauweiß; es schmilzt bei Rothglühhitze und sublimirt bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich zu antimonsaurem Antimonoxyd. Durch Erhitzen für sich wird es nicht zersetzt, mit Wasserstoffgas oder Kohle erhitzt wird es leicht reducirt.

Das in der Kälte aus Antimonchlorür durch kohlensaures Natron gefällte Antimonoxyd ist ein Hydrat, Sb^2O^3+HO. Es löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten und bildet mit den Alkalien wirkliche Salze.

Das Oxyd enthält:

Antimon	84,32
Sauerstoff	15,68
	100,00

Da wir demselben die Formel Sb^2O^3 geben, so ergiebt sich dann das Aequivalentgewicht des Antimons aus der Proportion:

$$15{,}68 : 84{,}32 = 300 : 2x, \text{ wonach } x = 806{,}5$$

Antimonsäure, Sb^2O^5.

§ 1007. Antimonsäure entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Antimon; noch besser dient dazu Königswasser, worin überschüssige Salpetersäure enthalten ist. Das weiße Pulver, was sich hiebei bildet, ist Antimonsäurehydrat, woraus aber das Wasser schon bei schwachem Erhitzen entweicht; es bleibt dann wasserfreie Antimonsäure zurück. Ein anderes Antimonsäurehydrat entsteht bei der Zersetzung von Antimonchlorid, Sb^2Cl^5, mit Wasser. Aber diese beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Säuren sind nicht einerlei. Sie besitzen verschiedene Sättigungscapacität, und verhalten sich in dieser Beziehung den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure und der Zinnsäure analog. Die einbasische Säure hat den Namen Antimonsäure behalten, sie entsteht bei der Oxydation des Antimons mit Salpetersäure; ihre neutralen Salze haben die Formel $RO.Sb^2O^5$; die zweibasische Säure hat man Metaantimonsäure genannt; ihre neutralen Salze haben die Formel: $2RO.Sb^2O^5$.

Die wasserfreie Antimonsäure ist ein gelblich weißes Pulver, welches sich in der Rothglühhitze zersetzt, indem Sauerstoffgas entweicht und antimonsaures Antimonoxyd, $Sb^2O^3.Sb^2O^5$, zurück bleibt.

Neutrales antimonsaures Kali läßt sich erhalten durch Glühen von 1 Th. Antimon mit 4 Th. Kali, Auswaschen des gepulverten Rückstandes mit etwas lauem Wasser, um das überschüssige Kali und das unzersetzte salpetrigsaure Kali zu zersetzen. Man läßt das Ungelöste nun mehrere Stunden lang mit Wasser sieden;

dabei geht das neutrale unlösliche Salz in lösliches über; es bleibt jedoch unlösliches saures antimonsaures Kali, $KO.2Sb^2O^5$ zurück. Die Lösung des neutralen Salzes hinterläßt eine gummiartige Masse, deren Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande $KO.Sb^2O^3+5HO$ ist. Wird durch die Auflösung desselben ein Strom von Kohlensäure geleitet, so fällt das saure Salz, $KO.2Sb^2O^5$, als ein krystallinisches Pulver nieder.

Durch Schmelzen von Antimonsäure oder antimonsaurem Kali mit überschüssigem Kali in einem Silbertiegel erhält man eine Masse, die sich in wenig kaltem Wasser vollständig löst. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdampfen unter der Luftpumpe kleine Krystalle von metaantimonsaurem Kali, $2KO.Sb^2O^3$, ab. Dies Salz löst sich, anscheinend unzersetzt, in wenig kaltem Wasser auf, wenn dies vorher mit etwas Aetzkali versetzt wurde, von reinem Wasser wird es jedoch in Kali und in saures metaantimonsaures Kali, $KO.Sb^2O^5+7HO$ zersetzt. In kaltem Wasser ist das saure metaantimonsaure Kali wenig löslich; beim Erwärmen löst sich mehr. Durch längere Berührung mit kaltem Wasser verwandelt es sich in neutrales antimonsaures Kali. Beim Kochen erfolgt diese Umwandlung augenblicklich.

Die Auflösung des sauren metaantimonsauren Kali hat die Eigenschaft das Natron aus seinen Lösungen als saures metaantimonsaures Natron zu fällen, was in Wasser fast unlöslich ist. Es ist das einzige bekannte Reagens für Natron; da sich seine Lösung aber mit der Zeit in neutrales antimonsaures Kali verwandelt, welches die Natronsalze nicht fällt, so muß man sich stets einer frisch bereiteten Lösung bedienen.

Antimonsaures Antimonoxyd.

§ 1008. Erhitzt man Antimonsäure bis sie keinen Gewichtsverlust mehr erleidet, so bleibt ein weißes Pulver zurück. Dieselbe Verbindung entsteht beim Rösten von Antimon an freier Luft. Es ist unschmelzbar. Man hat diesen Körper früher als eine besondere Oxydationsstufe des Antimons bezeichnet; seine

Zusammensetzung läßt sich auch durch die Formel SbO_2 bezeichnen; man nannte es antimonige Säure, (welcher Name von einigen Chemikern aber dem Antimonoxyde, Sb^2O^3, beigelegt wurde, wegen der Fähigkeit des Letzteren mit Säuren Salze zu bilden;) da jedoch aus diesem Körper, SbO^2, von Weinsäure, so wie von saurem weinsauren Kali, Antimonoxyd, Sb^2O^3, aufgelöst wird, von Kalilösung dagegen Antimonsäure, Sb^2O^5, so müssen wir denselben mit größerer Wahrscheinlichkeit für antimonsaures Antimonoxyd, $Sb^2O^3.Sb^2O^5$, halten.

Antimonoxydsalze.

§ 1009. Antimonoxyd, obgleich eine schwache Basis, kann doch mit mehreren Säuren bestimmte Salze bilden.

Salpetersaures Antimonoxyd entsteht bei der Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf Antimon. Man erhält es in feinen Krystallflittern, deren Formel ist: $2Sb^2O^3.NO^5$. Durch Zusatz von Wasser wird es unter Abscheidung von Antimonoxydhydrat zersetzt.

Mit Schwefelsäure liefert das Antimonoxyd folgende Verbindungen:

$$Sb^2O^3.4SO^3+HO,$$
$$Sb^2O^3\ 2SO^3,$$
$$Sb^2O^3.\ SO^3,$$
$$2Sb^2O^3.\ SO^3.$$

Das neutrale Salz, $Sb^2O^3.3SO^3$, ist bisher nicht dargestellt.

Die erste saure Verbindung, $Sb^2O^3.4SO^3+HO$, erhält man bei der Zersetzung des Antimonoxychlorürs, $Sb^2Cl^3+2Sb^2O^3+HO$ (§ 1012), mit concentrirter Schwefelsäure. Das Salz $Sb^2O^3.2SO^3$ entsteht bei der Behandlung des Antimonoxydes mit rauchender Schwefelsäure. Aus der ersten Verbindung erhält man das basische Salz, $2Sb^2O^3.SO^3$, durch Zersetzung derselben mit heißem Wasser.

Verbindung des Antimons mit Wasserstoff.

§ 1010. Die aus Antimon und Wasserstoff bestehende gasförmige Verbindung, Antimonwasserstoffgas, ist wahr-

scheinlich von analoger Zusammensetzung mit dem Arsenik- und Phosphor-Wasserstoffgas; bis jetzt ist es aber noch nicht gelungen es rein darzustellen. Wenn man auf Zink gleichzeitig Schwefelsäure und Antimonchlorür wirken läßt, so erhält man ein antimonhaltiges Wasserstoffgas. Es brennt mit einer gelblichen Flamme, die an der Luft einen weißen Rauch bildet und auf einer ihr genäherten kalten Porzellanfläche spiegelnde Flecke von metallischem Antimon absetzt. Leitet man das Gas durch ein rothglühendes Glasrohr, so bildet sich dicht neben der glühenden Stelle ein spiegelnder Ring von metallischem Antimon.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

§ 1011. Man kennt zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel. Die erste, SbS^3, entspricht dem Sesquioxyde Sb^2O^3; da sie sich wie eine Säure mit den basischen Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen verbindet, so hat man sie *antimoniges Sulfid* genannt, weil man unter Sulfureten nur die basischen Schwefelmetalle verstehen will. Da sie jedoch gewöhnlich kurz *Schwefelantimon* genannt wird, so werden wir uns auch hier dieser Bezeichnung für diese Verbindung, Sb^2S^3, bedienen. Die zweite Verbindung, Sb^2S^5, ist der Antimonsäure entsprechend; wir nennen sie *Antimonsulfid*.

Das Schwefelantimon, Sb^2S^3, findet sich natürlich auf Gängen im Granit, im krystallinischen Schiefer- und im Uebergangs-Gebirge. Dies natürliche Schwefelantimon, Antimonglanz der Mineralogen, bildet das einzige Antimonerz von Bedeutung. Man findet es seltener in ausgebildeten Krystallen, die dann Prismen sind, welche dem vierten Systeme angehören; meistens bildet es krystallinische verwachsene Massen. Es ist dunkelgrau, von starkem Metallglanz; schon vor dem Rothglühen schmilzt es und wird dann beim Erkalten leicht krystallinisch. Bei Weißglühhitze ist die Spannkraft seiner Dämpfe so bedeutend, daß man es in einem Strome von Stickgas destilliren kann. Seine Dichtigkeit ist 4,62. Es läßt sich aus Antimon und Schwefel durch direkte Verbindung erhalten; um es aber

rein zu erhalten, muß es mehrmals mit Schwefel umgeschmolzen werden. Es läßt sich so frei von den fremden Schwefelmetallen darstellen, die das natürliche Schwefelantimon stets in geringer Menge begleiten.

Durch Rösten an der Luft wird es leicht zersetzt; es entweicht schweflige Säure und als Rückstand erhält man ein Oxysulfuret, d. h. eine Verbindung von noch unzersetztem Schwefelantimon mit Antimonoxyd. Verbindungen der Art kommen als braune glasig geschmolzene Massen unter dem Namen: Antimonglas, hepar antimonii oder crocus antimonii, in den Handel. Das Antimonglas, vitrum antimonii, enthält auf 8 Th. Oxyd 1 Th. Schwefelantimon; es ist durchscheinend röthlichgelb; der crocus enthält auf 8 Th. Oxyd 2 Th. Schwefelantimon; er ist undurchsichtig, rothgelb. Hepar antimonii, Spießglanzleber, ist undurchsichtig, dunkelbraun und enthält auf 8 Th. Oxyd fast 4 Th. Schwefelantimon.

Wasserstoffgas zersetzt das Schwefelantimon bei Rothglühhitze, es entweicht Schwefelwasserstoffgas und metallisches Antimon bleibt zurück; hiebei entweicht indessen meistens ein wenig Antimon als Antimonwasserstoffgas. Auch durch Kohle wird das Schwefelantimon bei hoher Temperatur zersetzt; dabei entweicht Schwefelkohlenstoff und metallisches Antimon bleibt zurück; jedoch ist es schwierig, das Antimon auf diese Weise ganz frei von Schwefel zu erhalten.

Eisen, Zink und Kupfer zersetzen das Schwefelantimon schon bei Rothglühhitze, das so abgeschiedene metallische Antimon enthält dann aber stets eine geringe Menge von diesen Metallen. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst das Schwefelantimon unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure greift das Schwefelantimon bei Siedehitze unter Entwickelung von schwefliger Säure an. Salpetersäure bildet damit unlösliches antimonsaures Antimonoxyd und Schwefelsäure.

Reine und kohlensaure Alkalien zersetzen das Schwefelantimon sowohl auf trocknem als auf nassem Wege, indem sich Antimonoxyd-Kali und Schwefelantimon-Schwefelkalium bilden

Macht man die Zersetzung in einem Kohlentiegel, so scheidet sich ein Theil des Antimons metallisch ab.

Auch auf nassem Wege wird dies Schwefelantimon, Sb^2S^3, erhalten, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Antimonchlorür Sb^2Cl^3 in angesäuertem Wasser leitet. Es bildet sich ein orangerother Niederschlag von Schwefelantimonhydrat. Mit den basischen alkalischen Schwefelmetallen verbindet sich dasselbe leicht als Säure zu Schwefelsalzen; aus den Lösungen solcher Verbindungen wird es durch Säuren wieder gefällt. Beim Erhitzen giebt das Schwefelantimonhydrat leicht sein Wasser ab und verwandelt sich in graues Schwefelantimon.

Das Schwefelantimonhydrat stellt gemengt oder verbunden mit Antimonoxyd und mit Antimonsulfid mehrere Arzneimittel dar, hauptsächlich den Kermes minerale und den Goldschwefel, Sulphur auratum antimonii.

Kermes läßt sich sowohl auf trocknem, als auf nassem Wege darstellen. Um ihn auf trocknem Wege darzustellen, schmilzt man in einem hessischen Tiegel 5 Th. Schwefelantimon mit 3 Th. trocknem kohlensaurem Natron; die geschmolzene gepulverte Masse wird mit viel Wasser gekocht und möglichst rasch kochend heiß filtrirt. Die fast farblose kaum gelb gefärbte Lösung setzt dann beim Erkalten den Kermes in reichlichen braunen Flocken ab. Dieser Niederschlag wird rasch ausgewaschen, bei niedriger Temperatur getrocknet und in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Auf nassem Wege erhält man den Kermes, wenn man 1 Th. sehr fein gepulvertes Schwefelantimon mit 20—25 Th. trocknem kohlensaurem Natron und 250 Th. Wasser sieden läßt. Die fast farblose Lösung setzt auch beim Erkalten den Kermes ab. Aus der Mutterlauge fällt Chlorwasserstoffsäure einen hochrothen Niederschlag, der ein Gemenge von antimonigem Sulfid, Sb^2S^3, Antimonsulfid, Sb^2S^5, und Antimonoxyd, Sb^2O^3, ist, und auch wohl unter dem Namen Goldschwefel angewandt wird.

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß das Antimonoxyd diesem Goldschwefel, so wie dem Kermes nur mechanisch

beigemengt ist; unter dem Mikroskope erkennt man das Antimonoxyd sogleich in weißen in der Masse zerstreuten Punkten.

Der Kermes enthält auch etwas Schwefelkalium mit dem Antimonoxyde oder wahrscheinlicher mit dem Schwefelantimon verbunden.

Das Antimonsulfid, Sb^2S^5, wird erhalten, wenn man eine mit Chlorwasserstoffgas gesäuerte Lösung von Antimonchlorid, Sb^2Cl^5, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Es fällt als hochorangerother Niederschlag, der sich leicht in den alkalischen Schwefelmetallen auflöst; indem es damit krystallisirbare Salze bildet. Das Natriumsulfantimoniat wird oft zu pharmaceutischem Zwecke dargestellt; man läßt nämlich ein sehr inniges Gemenge von 18 Th. höchst feingepulvertem Antimon, 12 Th. trocknem kohlensaurem Natron, 13 Th. Kalk und 3¼ Th. Schwefel in einer Flasche, die man ganz mit Wasser anfüllt, mehrere Tage digeriren, wobei man häufig umschüttelt. Die anfangs auf freiem Feuer, zuletzt unter der Luftpumpe verdunstete Lösung liefert große blaßgelbe Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel: $3NaS.Sb^2S^5+18HO$, entspricht.

Verbindungen des Antimons mit Chlor.

§ 1012. Antimon und Chlor verbinden sich mit einander in 2 Verhältnissen, die dem Antimonoxyde und der Antimonsäure entsprechen; nämlich Antimonchlorür, Sb^2Cl^3, und Antimonchlorid Sb^2Cl^5.

Das Antimonchlorür, Sb^2Cl^3, entsteht bei direkter Einwirkung von Chlorgas auf überschüssiges Antimon; bei Ueberschuß an Chlorgas bildet sich Antimonchlorid, Sb^2Cl^5. Auch durch Destillation eines sehr innigen Gemenges von 1 Th. Antimon und 2 Th. Queckſilberchlorid erhält man das Antimonchlorür. Die wohlfeilste Art es zu erhalten besteht darin, daß man natürliches Schwefelantimon in Salzsäure auflöst und die klare Lösung eindampft. Man benutzt hiezu die Rückstände von der Bereitung des Schwefelwasserstoffgases aus diesen Ingredienzien.

Das Antimonchlorür, Sb^2Cl^3, bildet eine weiße leicht schmelz-

bare Masse, bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Consistenz, weshalb man es früher butyrum antimonii, Spießglanzbutter, nannte; schon vor der Dunkelrothglühhitze destillirt es leicht.

An der Luft ist es zerfließlich; mit wenig Wasser mischt es sich unzersetzt, mit größeren Mengen nur dann, wenn man das Wasser vorher mit Chlorwasserstoff angesäuert hat. Mischt man es aber mit größeren Mengen von reinem Wasser auf einmal, so entsteht ein weißer Niederschlag, das früher sogenannte Algarothpulver, ein Antimonoxychlorür, $Sb^2Cl^3+2Sb^2O^3+HO$. Wenn man eine Lösung von Antimonchlorür in Chlorwasserstoffsäure mit kochendem Wasser zersetzt, so scheiden sich aus der anfangs klaren Lösung beim Erkalten Krystalle des Oxychlorürs, $Sb^2Cl^3+5Sb^2O^3$, ab. Die Oxychlorüre des Antimons werden durch langes Auswaschen mit Wasser stets mehr zersetzt, so daß zuletzt reines Oxyd zurückbleibt. Um eine klare Lösung von Antimonchlorür zu erhalten, bedient man sich noch besser der Weinsäure als der Chlorwasserstoffsäure, um das Wasser vorher damit anzusäuern.

Das wasserfreie Antimonchlorür giebt mit trocknem Ammoniakgas die Verbindung $NH^3.Sb^2Cl^3$. Mit den alkalischen Chlorüren, KCl, NaCl, NH^4Cl, bildet das Antimonchlorür krystallisirbare Doppelsalze.

Antimonchlorür wurde früher in der Chirurgie als Aetzmittel angewandt: jetzt wird es von den Büchsenmachern benutzt zum Bronziren der Gewehrläufe, das Eisen überzieht sich dadurch mit einer sehr dünnen Haut von metallischem Antimon, wodurch es vor dem Rosten geschützt wird.

Das Antimonchlorid, Sb^2Cl^5, erhält man durch Erhitzen von Antimon in einem Strome von trocknem Chlorgas, wobei man sich desselben Apparates bedient, wie zur Darstellung des Zinnchlorids. Wegen des hiebei nöthigen überschüssigen Chlorgases und der vollständigen Sättigung des in der Vorlage verdichteten Chlorides mit Chlorgas erscheint es gelbgefärbt. Es muß rectificirt werden. Das zuerst destillirende enthält viel freies Chlor und ist stark gelb gefärbt, das folgende fast farb-

lose Chlorid wird dann getrennt für sich aufgefangen. Indessen scheint es sich schon unter gewöhnlichem Luftdruck beim Sieden zu zersetzen, denn es giebt fortwährend Chlor ab, wenn man es zu destilliren sucht.

Unterscheidungs-Merkmale des Antimons in seinen löslichen Verbindungen.

§ 1013 Da sich das Antimon aus seinen sämmtlichen Verbindungen leicht in Antimonchlorür oder auch in Brechweinstein, ein Doppelsalz von weinsaurem Antimonoxyd und weinsaurem Kali, verwandeln läßt, so sind die nachfolgenden Charaktere für das Antimon auf die Lösungen jener beiden Verbindungen bezogen.

Reines Kali oder Natron fällt die Lösungen weiß; der Niederschlag löst sich leicht im Ueberschuß des Alkali. Ammoniak giebt auch einen weißen Niederschlag, der aber unlöslich in Ammoniak ist.

Kohlensaure Alkalien geben unter Entwickelung von Kohlensäure einen weißen im Ueberschuß unlöslichen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfhydrat geben in den sauren Lösungen einen ausgezeichneten orangerothen Niederschlag, der sich im überschüssigen Ammonsulfhydrat leicht auflöst.

Zink oder Eisenblech fällt das Antimon als ein metallisches schwarzes Pulver, welches, vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen, das Antimon an seinen charakteristischen physikalischen Merkmalen leicht erkennen und vom Zinn, dem es in seinen Reaktionen ähnlich ist, unterscheiden läßt.

Bestimmung des Antimons; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1014. Weder das Antimonoxyd, Sb^2O^3, noch die Antimonsäure, Sb^2O^5, sind Verbindungen die sich eignen, um das Antimon in dieser Form zu wägen und zu berechnen, weil beide sich nicht ohne Verlust mit Sicherheit rein abscheiden

lassen. Man kann aber das Antimon aus seiner klaren verdünnten mit Salzsäure oder, wenn dies sonst zulässig ist, mit Weinsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas fällen; die mit dem Gase völlig gesättigte Lösung läßt man einige Stunden lang an einem mäßig warmen Orte unvollkommen verschlossen stehen, bis der größte Ueberschuß von Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, wohl ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Filter und Niederschlag werden nun zusammen gewogen; letzterer möglichst vollständig vom Filter abgelöst und in ein Kölbchen gebracht. Die geringere Menge des Niederschlages, welche sich vom Filter nicht trennen läßt, bestimmt man, indem man das Filter verbrennt und den an der Luft geglühten Rückstand, nach Abzug der Filterasche, als antimonsaures Antimonoxyd in Rechnung bringt. Den Niederschlag im Kölbchen übergießt man mit zuvor erhitztem Königswasser; der Schwefel wird dadurch als Schwefelsäure, das Antimon als Antimonchlorür gelöst; die Oxydation des Schwefels kann man durch Zusatz von chlorsaurem Kali in kleinen Portionen beschleunigen. Wenn alles gelöst ist, so fällt man die gehörig verdünnte Auflösung mit Chlorbaryum, dessen Lösung man vorher mit etwas Weinsäure versetzt hat, um die Fällung von Antimonoxychlorür zu verhindern. Aus dem Gewichte des gefällten schwefelsauren Baryt, der nach vollständigem Auswaschen geglüht ist, findet man die Menge von Schwefel, welche in dem früher gefällten Schwefelantimon enthalten war, und folglich aus der Differenz die Menge des metallischen Antimons.

Man kann das Schwefelantimon auch in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzen, wobei der Schwefel des Schwefelantimons als Schwefelwasserstoffgas und der mit dem Schwefelantimon niedergefallene freie Schwefel in Dampfform entweicht. Hiezu bedient man sich am besten eines Porzellantiegels, dessen Deckel mit einem Loche versehn ist, um ein Rohr durchzulassen und Wasserstoffgas auf den Boden des Tiegels zu leiten. Man erhöht dann allmählig die Temperatur, und setzt die Operation fort, bis sich das Gewicht des Tiegels nicht mehr ändert.

Keines Falls darf man das Antimon als Schwefelantimon bestimmen, weil man nie gewiß ist, wieviel freier Schwefel beigemengt ist.

§ 1015 Die Trennung des Antimons von den bisher betrachteten Metallen gründet sich theils auf die Unauflöslichkeit der Antimonsäure in Salpetersäure, theils auf die Fällung seiner sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas, theils auf die Löslichkeit des Schwefelantimons in Schwefelkalium oder Ammoniumsulfhydrat. Da jedoch die Antimonsäure in Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist, so ist man genöthigt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas auf Antimon zu prüfen.

Von den Alkalien, den alkalischen und den eigentlichen Erden trennt man das Antimon dadurch, daß man durch die mit Chlorwasserstoff angesäuerte Lösung Schwefelwasserstoffgas leitet; wenn das Antimon fast völlig gefällt ist, so verdünnt man die Lösung stark mit Wasser, weil sich das Schwefelantimon in der Salzsäure etwas auflöst und fährt fort mit Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas. Wenn das gefällte Schwefelantimon abfiltrirt ist, so bestimmt man in der Lösung die übrigen Substanzen auf gewöhnliche Weise.

Von Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel und Zink trennt man das Antimon ebenfalls durch Fällung der mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung mittelst Schwefelwasserstoffgas. Oft sucht man die Fällung von Antimonchlorür durch Zusatz von Weinsäure zu hindern; aber in diesem Fall können nachher die übrigen Metalloxyde nicht durch Alkalien gefällt werden. Man übersättigt dann ihre Lösung mit Ammoniak und fällt die Metalle mit Ammoniumsulfhydrat.

Von Cadmium, Blei und Wismuth trennt man das Antimon dadurch, daß man die saure Lösung zuerst mit Ammoniak übersättigt und dann überschüssiges Ammonsulfhydrat zusetzt, worin man vorher etwas Schwefel aufgelöst hat. Man läßt das Ganze unvollständig verschlossen einige Stunden bei 50—60° digeriren. Das Antimon löst sich als Schwefelantimon wieder auf; die übrigen Metalle werden als Schwefelmetalle gefällt. Wenn dann die abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, so fällt Schwefelantimon gemengt mit freiem Schwefel nieder.

Vom Zinn trennte man das Antimon bisher auf die Weise, daß man beide Metalle in Königswasser löste und sie zusammen durch ein Zinkblech fällte. Man wog beide Metalle, löste sie wieder in Königswasser bei Ueberschuß von Chlorwasserstoff und tauchte in die gehörig verdünnte Lösung ein Zinnblech. Das Antimon wird dann allein gefällt; vollständig erfolgt dessen Fällung aber nur bei gelinder Wärme und einem schwachen Ueberschuß an Chlorwasserstoff. Genauer ist aber folgendes Verfahren: Man oxydirt die Metalle mit starker Salpetersäure, schmilzt die trocknen Oxyde mit überschüssigem Natronhydrat im Silbertiegel zusammen und behandelt mit warmem Wasser. Die völlig klare und ganz erkaltete Lösung wird filtrirt und das antimonsaure Natron durch nicht zu lange fortgesetztes Decantiren ausgewaschen. Ein kleiner Zusatz von kohlensaurem Natron befördert die Klärung des Waschwassers, was aber jedesmal erst nach völligem Erkalten abgegossen wird. So wird alles Zinn als zinnsaures Natron in die Lösung gebracht, das Antimon bleibt als antimonsaures Natron zurück. Man löst es in Chlorwasserstoffsäure mit Weinsäure gemischt und fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Das Zinn kann aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und das niedergeschlagene Schwefelzinn durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt werden.

Entdeckung des Antimons bei Vergiftungen.

§ 1016. Die Antimonverbindungen wirken giftig im menschlichen Körper. Um eine Antimonverbindung, vorzüglich den Brechweinstein, im Körper oder in einer Speise u. s. w. nachzuweisen, verdünnt man die verdächtige Masse mit Wasser, fügt etwas reine Chlorwasserstoffsäure zu und erhitzt das Ganze zum Sieden; dann setzt man auf 100 Th. der behandelten Masse etwa 20 Th. chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu. Die Flüssigkeit wird filtrirt und durch Abdampfen concentrirt, worauf man sie in den Marsh'schen Apparat (Fig 248) bringt. Wenn Antimon zugegen ist, so entsteht im Rohr fg ein spiegelnder Ring von metallischem Antimon, an dem sich leicht alle charak-

teristischen Reaktionen des Antimons nachweisen lassen. Man kann auch ein Zinnblech in die filtrirte Lösung tauchen, nachdem sie gehörig concentrirt ist. Das Antimon setzt sich auf dem Zinn ab. Man löst das Zinn sammt dem schwarzen Niederschlage, der sich etwa vom Zinn abgelöst hat, in Königswasser, verdampft die Lösung mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und nimmt den Rückstand wieder auf in verdünnter Säure. Diese neue Lösung bringt man in den Marsh'schen Apparat.

Antimon-Legirungen.

§ 1017. Antimon verbindet sich mit den meisten Metallen; von technischer Wichtigkeit ist nur die Legirung des Antimons mit Blei, die zu den Typen der Buchdrucker dient, und die mit Zinn, woraus verschiedene Geräthe verfertigt werden.

Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium; diese Legirungen zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und explodiren oft heftig, wenn sie mit wenig Wasser benetzt oder an die feuchte Luft gebracht werden. Man erhält Antimonkalium, wenn man ein Gemenge von 6 Th. Brechweinstein und 1 Th. Salpeter oder gleiche Theile metallisches Antimon und schwarzen Fluß einige Stunden lang in einem irdenen Tiegel schmilzt. Der Metallkuchen am Boden des Tiegels zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Man erhält diese Legirung in sehr fein zertheiltem Zustande, so daß sie explodirt, sobald man sie mit einem Tropfen Wasser benetzt, wenn man in einem irdenen Tiegel 3 Stunden lang 100 Th. Brechweinstein mit 3 Th. Kienruß glüht. Man läßt den Tiegel unter einer trocknen Glasglocke erkalten und öffnet ihn erst, wenn er völlig erkaltet ist. Da die Masse aber oft von selbst explodirt und gefährliche Brandwunden verursachen kann, so muß man sie mit der größten Vorsicht handhaben.

Schmilzt man 30 Th. Eisenfeile und 70 Th. metallisches Antimon bei starker Weißglühhitze, so erhält man eine sehr harte Legirung, die am Stahle Funken giebt. Es ist das sogenannte Reaumur'sche Metall.

Der Antimon-Hüttenproceß.

§ 1018. Das Schwefelantimon wird durch einfaches Ausschmelzen von der Gangart getrennt. Das Erz wird nämlich in große Tiegel P (Fig. 535) gethan, die in zwei Reihen im Ofen aufgestellt sind. Diese Tiegel sind am Boden durchlöchert, das Loch im Boden des Tiegels steht gerade über einer Oeffnung in der Bank, worauf die Tiegel stehen. Unter diesen Tiegeln und in besonderen Räumen D des Ofens, stehen irdene Töpfe Q, worin sich das Antimon sammelt. Auf dem Rost G wird mit Fichtenholz geheizt. Bisweilen schmilzt man das Erz auch wohl über einem Flammofen aus, das geschmolzene Schwefelantimon fließt in einer Vertiefung in der Sohle zusammen, von wo es dann nach außen in eiserne Schüsseln abgelassen wird.

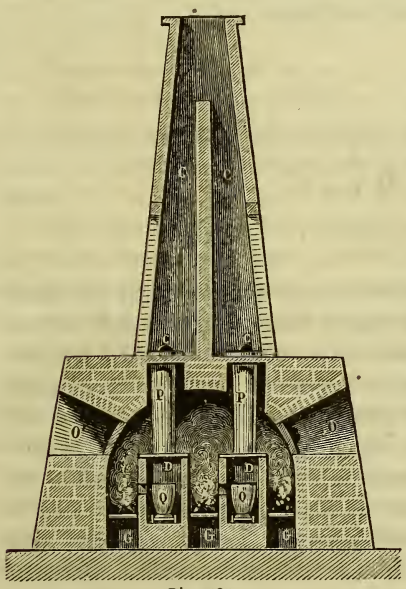


Fig. 535.

Das Schwefelantimon wird dann in Flammöfen geröstet, wo es sich in Antimonoxysulfür oder Antimonglas (vitrum antimonii) verwandelt. Diese geröstete und gemahlene Masse wird mit 20 % Kohle gemengt, die man stark mit einer Lösung von kohlensaurem Natron getränkt hat. Man glüht dies Gemenge in Tiegeln; das Antimonoxyd wird zu Metall reducirt; ein Theil Schwefelantimon wird vom kohlensauren Natron zersetzt, wodurch auch noch eine Portion Metall reducirt wird. Am Boden des Tiegels findet sich ein Kuchen von Antimon, regulus an-

timonii, der mit alkalischer Schlacke überzogen ist, worin Schwefelantimon und Antimonoxyd enthalten ist; sie kann zur Darstellung von Kermes dienen.

Man kann das Antimon aus dem Schwefelmetall auch durch Eisen reduciren; indessen wird das Antimon dann sehr eisenhaltig und von schlechterer Qualität. Um das Eisen dann abzuscheiden, müßte man das Antimon rösten, indessen müßte man hierbei auch viel Antimon oxydiren, wenn man das Eisen vollständig auf diese Weise fortschaffen wollte.

Uran.

Aequivalent: U = 750,0.

§ 1019. Das Uran wird ebenso dargestellt wie das Magnesium, nämlich durch Zersetzung seines Chlorürs mit Kalium. Man bringt in einen Platintiegel ein Gemenge von 2 Th. Uranchlorür mit 1 Th. Kalium. Der Deckel wird auf dem Tiegel durch Umwickeln mit Eisendraht befestigt, worauf man ihn über der Weingeistlampe mäßig erhitzt. Unter dem heftigsten Erglühen erfolgt die Reduction; wenn sie Statt gefunden hat, erhitzt man stärker, um das überschüssige Kalium zu verdampfen. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser; nach dem Auswaschen des Chlorkalium bleibt das Uran als ein schwarzes Pulver zurück. Oft findet sich auch Uran in kleinen Plättchen von Silberglanz an den Tiegelwänden; es zeigt dann etwas Geschmeidigkeit.

Das Uran ist sehr leicht verbrennlich; wird es an der Luft über 200° erhitzt, so entzündet es sich; es verbrennt mit starkem Glanze und verwandelt sich in dunkelgrünes Oxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es an der Luft unveränderlich, in der Kälte zersetzt es das Wasser nicht. In verdünnten Säuren löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas und bildet

eine grüne Lösung. Mit Chlor verbindet es sich unter bedeutender Entwickelung von Licht und Wärme, wobei sich ein flüchtiges grünes Chlorür bildet. Schon bei schwachem Erhitzen verbindet es sich mit Schwefel.

Verbindungen des Urans mit Sauerstoff.

§ 1020. Man kennt bis jetzt zwei Verbindungen des Urans mit Sauerstoff:

Das Uranoxydul, UO,

Das Uransesquioxyd, U^2O^3.

Mehrere Zwischenstufen sind nicht als besondere Oxydationsstufen zu betrachten, sondern als Verbindungen jener beiden Oxyde.

Das Uranoxydul, UO, erhält man durch Erhitzen des oxalsauren Uransesquioxydes, $U^2O^3.C^2O^3$, in einem Strome von Wasserstoffgas bis zum Rothglühen. Es bleibt als ein braunes Pulver zurück, welches man in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas aufbewahren muß, indem man das Rohr, worin es bereitet wurde, vor der Lampe abschmilzt. Dies Oxydul ist nämlich sehr pyrophorisch; es erglüht schwach an der Luft und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, welches ein mittleres Oxyd, U^4O^5, ist, wahrscheinlich aber eine Verbindung $2UO.U^2O^3$. In dichterem Zustande erhält man das Uranoxydul, wenn man Kalium-Uranchlorür durch Glühen in Wasserstoffgas zersetzt. Nach dem Auswaschen des Chlorkaliums bleibt Uranoxydul in krystallinischen Flittern zurück, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht ändern.

Uranoxydulhydrat erhält man durch Fällung der grünen Lösung des Uranchlorürs, UCl, mit Ammoniak: es bildet sich ein flockiger, röthlichbrauner Niederschlag, der in Säuren leicht löslich ist.

Wenn das Uranoxydul an der Luft zum Dunkelrothglühen erhitzt wird, so verwandelt es sich in ein dunkel olivengrünliches Pulver, von sammetartigem Aussehn. Seine Zusammensetzung

entspricht der Formel U_3O_4, wahrscheinlich ist es aber $UO.U_2O_3$. Durch stärkeres Erhitzen verwandelt sich dies Oxyd, U_3O_4, in das schwarze Oxyd, $2UO.U_2O_3$. Säuren lösen es auf und geben ein Gemenge von Oxydulsalz und Sesquioxydsalz. Lange Zeit wurde das Uranoxydul für metallisches Uran gehalten.

Uransesquioxyd, U_2O_3, ist die Basis der gelben Uransalze. Das reine Oxyd ist noch nicht abgeschieden. Wenn man salpetersaures Uransesquioxyd bei mäßiger Hitze zersetzt, so entsteht zuerst eine basische orangenfarbne Verbindung; sucht man diese durch Glühen von Säuren zu befreien, so verliert das Uran von Zeit zu Zeit Sauerstoff. Der gelbe Niederschlag, der durch Kali oder Ammoniak in den Lösungen der Uransesquioxydsalze gefällt wird, ist eine Verbindung des Alkali mit Uransesquioxyd, ein wahres uransaures Salz. Das Hydrat des Uransesquioxydes erhält man folgender Maßen: Man stellt eine Auflösung von oxalsaurem Uransesquioxyd in das direkte Sonnenlicht; es entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas, und ein flockiger violettbrauner Niederschlag bildet sich, der an der Luft unter Absorption von Sauerstoff in Sesquioxydhydrat übergeht.

Uranoxydulsalze.

§ 1021. Nur wenige Salze des Oxyduls sind bis jetzt bekannt. Ihre Lösungen werden von Kali und Ammoniak gelatinös braunschwarz gefällt. An der Luft wird dieser Niederschlag gelb; indem er sich dabei in Uransesquioxyd verwandelt und zugleich mit dem Alkali verbindet. Schwefelwasserstoff fällt die Oxdulsalze nicht; Ammoniumsulfhydrat giebt damit einen schwarzen Niederschlag. Die grünen Oxydulsalze werden durch Oxydationsmittel leicht in gelbe Oxydsalze verwandelt. Salpetersäure und Chlor üben diese Wirkung schon in der Kälte.

Um *schwefelsaures Uranoxydul* darzustellen, gießt man Schwefelsäure in eine concentrirte Lösung von Uranchlorür und erhitzt, um die Chlorwasserstoffsäure auszutreiben. Den Rückstand nimmt man wieder in Wasser auf, und bringt die

Lösung zur Krystallisation. Das Salz entspricht der Formel: $UO.SO^3+4HO$.

Oxalsaures Uranoxydul wird aus Uranchlorür als grünlichweißer, in kochendem Wasser unlöslicher, Niederschlag von Oxalsäure gefällt; seine Formel ist: $UO.C^2O^3+3HO$.

Uransesquioxydsalze.

§ 1022. Uransesquioxyd, U^2O^3, bildet zahlreiche Salze; sie bieten in ihrer Zusammensetzung eine Eigenthümlichkeit dar, wodurch sie sich von den übrigen Sesquioxyden unterscheiden. Wir haben früher gesehn, daß in allen neutralen Salzen einer und derselben Säure das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff der Säure und dem der Basis in allen Fällen dasselbe bleibt. Für die schwefelsauren Salze ist dies Verhältniß 3: 1, folglich ist die Formel der neutralen schwefelsauren Monoxyde: $RO.SO^3$; für die neutralen schwefelsauren Sesquioxyde: $S^2O^3.3SO^3$. Bei neutralen salpetersauren Salzen ist dies Verhältniß: 5: 1; folglich ist die Formel der neutralen salpetersauren Monoxyde $RO.NO^5$ und der neutralen salpetersauren Sesquioxyde: $R^2O^3.3NO^5$. Läßt man aber schwefelsaures oder salpetersaures Uransesquioxyd aus Lösungen krystallisiren, die einen beliebig großen Ueberschuß von der Säure des Salzes enthalten, so entspricht die Zusammensetzung der erhaltenen Salze doch stets den Formeln: $U^2O^3.SO^3$ und $U^2O^3.NO^5$. Diese Salze müßte man nach dem obigen allgemeinen Gesetze als dreibasische betrachten; es ist aber sehr auffallend, wenn aus einer sehr stark sauren Lösung ein basisches Salz krystallisirt. Durch diese Anomalie bewogen, haben einige Chemiker das Uranoxyd als das Monoxyd eines sauerstoffhaltigen Radicals betrachtet; sie nennen dies Radical (2UO) Uranyl; es hat mit dem Uranoxydul gleiche relative Zusammensetzung, aber sein Aequivalent (2UO) ist doppelt so groß als das des Uranoxyduls. Nach ihrer Ansicht ist dann das Uransesquioxyd, U^2O^3, als Uranyloxydul (oder Uranylmonoxyd), (2UO) O, zu betrachten; die obigen, aus den stark sauren Lösungen krystallisirenden, Salze stellen sich

dann allerdings nicht als dreibasische, sondern als neutrale Salze dar: $(2UO)\,O.SO^3$ und $(2UO)\,O.NO^5$. Für diese Ansicht sprechen noch einige andere Uranverbindungen.

Die Auflösungen der Uransesquioxydsalze (oder Uranyloxydulsalze) sind schön gelb gefärbt; mit Alkalien geben sie gelbe Niederschläge, in denen die starke alkalische Basis mit dem Uransesquioxyde, wie mit einer Säure, zu einem uransauren Salze verbunden ist. Kohlensaures Kali und Ammoniak geben körnige gelbe Niederschläge, welche kohlensaure Doppelsalze sind, die sich im Ueberschuß des Reagens wieder auflösen. Schwefelwasserstoff giebt in den sauren Lösungen der Uransesquioxydsalze keinen Niederschlag; Ammoniumsulfhydrat giebt darin einen gelbbraunen Niederschlag. Kaliumeisencyanür fällt sie braunroth.

Salpetersaures Uransesquioxyd ist das wichtigste Uransalz. Es wird direkt aus dem Uranmineral dargestellt. Die wichtigsten uranhaltigen Mineralien sind die Pechblende und der Uranit. Die Pechblende besteht hauptsächlich aus dem Uranoxyd $UO.U^2O^3$; sie bildet derbe, schwarze Massen von glänzendem Bruche, dessen pechähnliches Ansehn Veranlassung zum Namen Pechblende gab. Sie findet sich hauptsächlich in Böhmen. Der Uranit ist ein phosphorsaures Doppelsalz von Uransesquioxyd und Kalk, $(CaO, 2U^2O^3).PO^5+8HO$. Es bildet gelbe Blätter, die im reflektirten Lichte grün erscheinen; seine Hauptlagerstätte ist bei Autun in Burgund.

Gewöhnlich bedient man sich der böhmischen Pechblende zur Darstellung der Uranverbindungen. Sie wird fein gepulvert und durch Schlämmen von den beigemengten erdigen leichteren Unreinigkeiten getrennt. Sie wird in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Es bleibt hierbei ein ziegelrother Rückstand, der aus schwefelsaurem Bleioxyd, Eisensesquioxyd und etwas arseniger Säure besteht.

Die gelbgrüne Lösung liefert nach gehöriger Concentration eine reichliche verwachsene Krystallmasse von salpetersaurem Uranoxyd. Man läßt die syrupdicke Lösung abfließen und krystallisirt die wohl abgetropften Krystalle noch einmal aus

heißem Wasser um. Die unreine Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt um Kupfer, Blei und Arsenik abzuscheiden; man verdunstet wieder zur Trockne und nimmt den Rückstand in kaltem Wasser auf. Dabei bleibt ein eisenhaltiger Rückstand; die Lösung liefert nach dem Abdampfen wieder krystallisirtes salpetersaures Uransesquioxyd.

Um das salpetersaure Uransesquioxyd vollständig zu reinigen, löst man es in Aether, der es beim Verdunsten rein zurückläßt; es wird nun wieder aus Wasser krystallisirt.

Das krystallisirte salpetersaure Uransesquioxyd ist schön gelb, und wie fast alle Uransesquioxyd-Verbindungen erscheint es im reflectirten Lichte grün. Seine Formel ist $U^2O^3.NO^5+6HO$ oder $(2UO).O.NO^5+6HO$. Es schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser; dieses entweicht dann fast vollständig und es giebt beim Erkalten eine krystallinische Masse Dieses Salz dient zur Darstellung aller anderen Uranverbindungen; nach dem Glühen bleibt nur Oxyd zurück.

Schwefelsaures Uransesquioxyd erhält man durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mittelst Schwefelsäure. Es bildet mehrere krystallisirbare schwefelsaure Doppelsalze z. B. $U^2O^3.SO^3+KO.SO^3+2HO$.

Oxalsaures Uransesquioxyd ist in Wasser nur wenig löslich; es wird durch Oxalsäure aus salpetersaurem Uransesquioxyde gefällt. Die Formel des Salzes ist $U^2O^3.C^2O^3+3HO$ oder $(2UO)O.C^2O^3+3HO$.

Das Uransesquioxyd ertheilt den Gasflüssen eine hellgelbe Farbe, die sehr schön ins Grüne spielt. Man benutzt es jetzt zum Färben von Krystallglas.

Verbindungen des Urans mit Chlor.

§ 1023. Man kennt zwei Verbindungen des Urans mit Chlor:

Das Uranchlorür, UCl, wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Uran mit Kohle in Chlorgas roth glüht. Man füllt ein schwer schmelzbares Glasrohr mit dem Gemenge an

und läßt das trockne Chlorgas am leeren Ende des Rohrs eintreten. Die entstehenden rothen Dämpfe von Uranchlorür verdichten sich im kälteren Theile des Rohrs zu stark glänzenden, dunkelgrünen, fast schwarzen Oktaedern. Es zieht sehr begierig Wasser an und giebt eine dunkelgrüne Lösung.

Wird das Uranchlorür in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so verliert es einen Theil seines Chlors und verwandelt sich in einen dunkelbraunen Körper; der wenig flüchtig ist, und seiner Zusammensetzung nach der Formel U^4Cl^3 entspricht. Dies Chorür löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe, die aber rasch unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Grün übergeht.

Uranoxychlorür oder Uranylchlorür.

§ 1024. Uranoxydul in einem Strome von Chlorgas erhitzt giebt eine gelbe, leicht schmelzbare, aber wenig flüchtige krystallinische Verbindung, deren Formel U^2O^2Cl ist; es läßt sich als das Chlorür des Uranyls betrachten $(2UO)Cl$. Wird dies mit Kalium erhitzt, so verliert es nur sein Chlor, während Uranoxydul oder Uranyl zurückbleibt. Jene Verbindung löst sich im Wasser mit gelber Farbe; mit Chlorkalium und Chlorammonium bildet es krystallisirbare Verbindungen, entsprechend den Formeln:

$$(2UO)Cl+KCl+2HO \text{ und } (2UO)Cl+KNH^4Cl+2HO.$$

Bestimmung des Urans; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1025. Das Uran wird als Uranoxydul bestimmt, indem man die höheren Oxyde mittelst Wasserstoffgas bei Rothglühhitze zu Oxydul reducirt. Bisweilen bestimmt man es auch in Form des schwarzen Oxydes $2UO.U^2O^3$; in diesem Falle röstet man nur die Oxyde an der Luft und glüht sie nachher bei starker Rothglühhitze. Gewöhnlich fällt man das Uransesquioxyd mit Ammoniak, wodurch gelbes uransaures Ammoniak

gefällt wird. Da es leicht durch's Filter geht, so setzt man der Lösung etwas Salmiak zu.

Die Trennung des Urans von den Alkalien geschieht durch Ammoniak, vom Baryt mittelst Schwefelsäure; vom Kalk und Strontian durch Verdunsten der Lösung mit Schwefelsäure und Wiederaufnahme des Rückstandes in Alkohol, welcher nur das Uransalz auflöst. Um Uran und Eisen zu trennen, muß dieses als Sesquioxyd in der Lösung enthalten sein; man fällt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak das Eisenoxyd, während das Uran gelöst bleibt. Auf demselben Wege kann man das Uran von Thonerde und Chromoxyd trennen.

Von der Magnesia und den Oxyden von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel scheidet man das Uran durch doppelt kohlensaures Kali. Man versetzt die saure Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Kali, dabei bildet sich ein lösliches kohlensaures Doppelsalz von Uransesquioxyd und Kali, während die anderen Metalle als kohlensaure Salze gefällt werden.

Vom Cadmium, Zinn, Blei, Wismuth und Antimon scheidet man das Uran leicht durch Schwefelwasserstoff, welcher jene Metalle fällt, das Uran aber nicht.

Wolfram.

Aequivalent: W = 1188,4.

§ 1926. Das Wolfram, von einigen Chemikern Scheelium, früher auch Tungsteinmetall genannt, erhält man durch Reduction der Wolframsäure in einem Porcellanrohr bei starker Rothglühhitze mittelst Wasserstoffgas. Das Metall bleibt dann als dunkelgraues Pulver zurück. In dichterer Form bekommt man es, wenn man Wolframsäure in einem Kohlentiegel einem kräftigen Gebläsefeuer aussetzt. Man erhält dann eine gesinterte

aber nicht geflossene Masse; unter der Feile nimmt es Metallglanz an. Seine Dichtigkeit ist sehr beträchtlich, nämlich 17,5. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich an der Luft nicht; bei Rothglühhitze verbrennt es zu Wolframsäure. Chlorwasserstoffsäure ist von keiner bedeutenden Wirkung auf das Wolfram; Salpetersäure greift es heftig an und verwandelt es in Wolframsäure; heiße concentrirte Schwefelsäure wirkt ebenso.

Verbindungen des Wolframs mit Sauerstoff.

§ 1027. Wolfram bildet mit Sauerstoff zwei bestimmte Oxydationsstufen: ein Bioxyd WO^2 und eine Säure WO^3.

Die Wolframsäure (Scheelsäure, Tungsteinsäure) ist die wichtigste von allen Wolframverbindungen; sie dient zur Darstellung der übrigen. Sie kommt in der Natur mit Eisen- und Mangan-Oxydul zu einem Doppelsalz verbunden vor, welches Wolfram genannt wird. Die allgemeine Formel dieses Minerals ist $(FeO, MnO).WO^3$; es enthält bald mehr Eisenoxydul, bald mehr Manganoxydul; die bisher analysirten Varietäten von verschiedenen Fundorten reihen sich in zwei Formeln:

$$2(FeO.WO^3)+3(MnO.WO^3) \text{ oder } 4(FeO.WO^3)+(MnO.WO^3).$$

Es findet sich in bräunlich schwarzen Krystallen im Urgebirge und begleitet oft das Zinnoxyd. Es findet sich an vielen Orten, vorzüglich bei Limoges. Um daraus die Wolframsäure darzustellen, löst man ihn feingepulvert in Königswasser auf; Eisen und Mangan werden als Chlormetalle aufgelöst, und Wolframsäure bleibt unlöslich zurück. Sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit Ammoniak übergossen; wolframsaures Ammoniak löst sich auf und die Gangart bleibt ungelöst zurück. Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt das wolframsaure Ammoniak in kleinen Prismen. Durch Erhitzen an der Luft erhält man daraus reine Wolframsäure.

So erhalten stellt die Wolframsäure ein hellgelbes in Wasser und Säuren unlösliches Pulver dar; was sich in Kali

und Ammoniak leicht löst, wenn es nicht vorher bis zum Glühen erhitzt wurde.

Wenn man Wolframsäure bei mäßiger Hitze in Wasserstoffgas erhitzt, so bleibt ein braunes Pulver, Wolframbioxyd, WO^2, zurück. Um dies zu erhalten, schmilzt man am besten 1 Th. Wolfram mit 2 Th. kohlensaurem Kali im Platintiegel; man nimmt die Masse in Wasser auf und verdampft die filtrirte Flüssigkeit, welche wolframsaures Kali gelöst enthält, mit 1½ Th. Salmiak zur Trockne. Der Rückstand wird zum Rothglühen erhitzt, nachher ausgewaschen, wobei das Wolframbioxyd als ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Beim Erhitzen an der Luft geht dies Oxyd leicht in Wolframsäure über. Beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzt es das Wasser und verwandelt sich in Wolframsäure.

Wolframbioxyd giebt mit Natron eine Verbindung $NaO.2WO^2$. Man erhält dieselbe durch Erhitzen des sauren wolframsauren Natrons im Wasserstoffgase. Zu ihrer Reinigung zieht man sie erst mit Chlorwasserstoffsäure, dann mit Kalilauge aus, um die überschüssige Wolframsäure zu entfernen. Sie bildet kleine schön goldgelbe würfelförmige Krystalle.

Wird die Wolframsäure theilweise reducirt, so erhält man ein blaues Oxyd, welches als eine Verbindung der Säure mit dem Bioxyde betrachtet wird, $WO^2.WO^3$. Man erhält es durch Zersetzung des wolframsauren Ammoniaks in einem verschlossenen Glasrohr, oder indem man ein Zinkblech in eine mit Chlorwasserstoff versetzte Lösung von Wolframsäure taucht.

Wolframsaure Salze.

§ 1028. Man hat das Wolframbioxyd bisher nicht mit Säuren zu Salzen vereinigen können; dagegen kennt man die Salze der Wolframsäure mit allen starken Basen. Das wolframsaure Kali, so wie Natron und Ammoniak, sind in Wasser löslich; die Salze mit andern Basen sind dagegen unlöslich. Man erkennt diese Salze leicht an dem Rückstande von Wolframsäure, den man erhält, wenn man sie mit einer passenden Säure

zersetzt; soll die Zersetzung aber vollständig erfolgen, so muß man das Salz oft mit concentrirter Säure sieden lassen. Schweflige Säure zersetzt die wolframsauren Salze nicht. Auch Schwefelwasserstoff und Ammonsulfhydrat geben damit keinen Niederschlag.

Die Formel der wolframsauren Alkalien, wenn man sie aus der Lösung der Wolframsäure in dem Alkali krystallisirt, sind:

$$KO.WO^3 + 5HO,\ NaO.WO^3 + 2HO,\ NH^4O.WO^3.$$

Die Wolframsäure scheint in mehreren Modificationen zu existiren, die verschiedene Sättigungscapacität besitzen.

Verbindungen des Wolframs mit Schwefel.

§ 1029. Die nicht geglühte Wolframsäure löst sich leicht auf in den alkalischen Sulfhydraten und bildet damit Schwefelsalze, Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfowolframiat; fällt man eine solche Lösung mit einer Säure, so fällt Wolframsulfid, WS^3, als ein brauner Niederschlag.

Beim Erhitzen verliert jenes Sulfid Schwefel und Wolframbisulfuret, WS^2, bleibt als schwarzes Pulver zurück. Denselben Körper erhält man bei der Destillation von 1 Th. Wolframsäure mit 5—6 Th. Schwefelquecksilber.

Verbindungen des Wolframs mit Chlor.

§ 1030. Metallisches Wolfram verbindet sich direkt mit Chlor unter Feuererscheinung. Läßt man über Wolfram in einem erhitzten Glasrohr Chlorgas streichen, so legen sich an die kalten Stellen der Glaswand kleine dunkelrothe Krystallnadeln von Wolframbichlorür an. Dieses Chlorür ist sehr leicht schmelzbar und flüchtig. Es zersetzt sich in Berührung mit Wasser in Wolframbioxyd und freie Chlorwasserstoffsäure.

Wird Wolframsulfid, WS^3, in Chlorgas erhitzt, so sublimiren kleine rothe Krystalle von Wolframtrichlorid, WCl^3. Dies Chlorür zersetzt sich mit Wasser in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Leitet man Chlorgas über Wolframsäure, so sublimirt eine Verbindung WO^2Cl in kleinen gelben Nadeln, sie ist der Chlorochromsäure, CrO^2Cl, (§ 884) analog zusammengesetzt.

Bestimmung des Wolframs; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1031. Man bestimmt dies Metall als Wolframsäure.

Um das Wolfram von anderen Metallen zu scheiden, benutzt man entweder die Unlöslichkeit der Wolframsäure in Wasser und Säuren oder deren Löslichkeit in alkalischen Sulfhydraten.

Die Unlöslichkeit der Wolframsäure in verdünnten Säuren gestattet ihre Scheidung von den Alkalien, den alkalischen Erden, von Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber.

Die Löslichkeit der Wolframsäure in Ammoniak bietet ein Mittel zur Trennung derselben von Eisen, Chrom, Zinn, Wismuth u. s. w.

Die Löslichkeit der Wolframsäure in den alkalischen Sulfhydraten giebt ein Verfahren, um sie von Eisen, Zink, Mangan, Kupfer, Blei und andern Metallen zu trennen, deren Sulfurete in jenen Sulfhydraten unlöslich sind.

Molybdän.

Aequivalent: Mo = 598,5.

§ 1032. Das Molybdän wird erhalten, wenn man irgend ein Oxyd dieses Metalles in einem Porzellanrohr im Wasserstoffgase glüht. Es bleibt dabei als ein graues Pulver zurück, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. In dichterem Zustande erhält man es durch Reduktion des Oxydes im Kohlentiegel bei starkem Gebläsefeuer. Steigert man die Tem-

peratur dabei möglichst hoch, so erhält man bisweilen kleine geschmolzene Massen, die mattem Silber ähnlich sehen. Seine Dichtigkeit ist dann 8,62. Das Molybdän ist leicht oxydirbar. Das durch Wasserstoff reducirte Metall verwandelt sich an der Luft mit der Zeit in braunes pulveriges Oxyd. Wird es aber an der Luft erhitzt, so erglüht es und verbrennt zu Molybdänsäure. Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht auf das Molybdän; Salpetersäure greift es aber heftig an und verwandelt es in Molybdänsäure.

Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff.

§ 1033. Molybdän bildet mit Sauerstoff drei Verbindungen: Molybdänoxydul MoO, Molybdänbioxyd MoO^2 und Molybdänsäure MoO^3; die beiden ersten Oxyde können sich mit Säuren zu Salzen verbinden.

Molybdänsäure, MoO^3, ist die wichtigste Molybdänverbindung und dient zur Darstellung aller übrigen. Man gewinnt sie aus dem natürlich vorkommenden Schwefelmolybdän, MoS^2. Dies Mineral, welches graue metallglänzende graphitähnliche Blätter bildet, und auf Papier wie der Graphit einen grauen, aber auf Porzellan einen grünlichen Strich giebt, findet sich im Granit, wo es häufig Zinnerze begleitet. Seine hauptsächlichen Lagerstätten sind Böhmen und Schweden. Man behandelt es mit Königswasser, wodurch der Schwefel in Schwefelsäure und das Molybdän in Molybdänsäure übergeht. Man verdampft zur Trockne und übergießt den Rückstand mit Ammoniak, wodurch die Molybdänsäure gelöst wird. Durch Verdunsten der Lösung erhält man das molybdänsaure Ammoniak krystallisirt. Dieses zersetzt man entweder durch Erhitzen des Salzes an der Luft oder durch Fällung der Säure aus der Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure.

Die Molybdänsäure ist ein weißes Pulver, welches bei starker Rothglühhitze in weißen Krystallflittern sublimirt. Diese Sublimation geht aber nur in einem Gasstrome gut von Statten. Die durch Säuren gefällte Molybdänsäure ist in

Wasser nur wenig löslich; dagegen löst sich die geglühte vollständig in Wasser. In Säuren ist sie beträchtlich löslich.

Molybdänoxydul wird erhalten, wenn man die Lösung eines molybdänsauren Alkalis mit Chlorwasserstoff versetzt, bis die anfangs gefällte Säure wieder gelöst ist und nun ein Zinkblech in die Flüssigkeit taucht. Die Lösung färbt sich anfangs blau, dann braunroth und endlich schwarz, sie enthält nun Chlorzink und Molybdänchlorür, MoCl; durch vorsichtige Fällung mit Ammoniak, bis sich die Flüssigkeit entfärbt hat, wird zuerst das Molybdänoxydul niedergeschlagen. Es muß rasch und möglichst geschützt vor Luftzutritt ausgewaschen werden, weil es sehr begierig Sauerstoff aufnimmt.

Molybdänbioxyd, MoO^2, erhält man durch Erhitzen des molybdänsauren Ammoniak bei abgehaltenem Luftzutritt oder durch Glühen von molybdänsaurem Natron mit Salmiak. Es ist ein krystallinisches röthlich braunes Pulver; sein Hydrat ist braunroth, ähnlich dem Eisenoxydhydrate.

In der obigen durch theilweise Reduction mit Zink erhaltenen blauen Lösung giebt Ammoniak einen blauen Niederschlag, der eine salzartige Verbindung von Molybdänsäure mit Molybdänoxyd ist.

Molybdänoxydsalze.

§ 1034. Die Lösungen der Salze des Oxyduls und des Bioxydes vom Molybdän bieten folgende Reaktionen dar:

Kali und Ammoniak erzeugen darin braune Niederschläge; kohlensaure Alkalien geben einen ebenso gefärbten Niederschlag, der sich im großen Ueberschuß von kohlensaurem Ammoniak wieder auflöst. Schwefelwasserstoff fällt sie mit der Zeit vollständig und giebt schwarzes Schwefelmolybdän. Derselbe Niederschlag wird von alkalischen Sulfhydraten hervorgebracht, er löst sich aber im Ueberschuß des Reagens wieder auf. Die Lösungen der Oxydulsalze werden dabei braun, fast schwarz gefärbt, die Salze des Sesquioxydes färben sich dabei dunkelroth.

Molybdänsaure Salze.

§ 1035. Die Molybdänsäure bildet zwei Reihen von Salzen: die neutralen, entsprechend der Formel $RO.MoO^3$, und die sauren Salze, $RO.2MoO^3$. Die neutralen Salze erhält man durch Auflösen der Molybdänsäure in überschüssigem Alkali; und die sauren Salze durch Kochen von überschüssiger Molybdänsäure mit reinem oder kohlensaurem Alkali; gewöhnlich krystallisirt das saure molybdänsaure Salz beim Erkalten.

Verbindungen des Molybdäns mit Chlor.

§ 1036. Metallisches Molybdän verbindet sich direkt mit Chlor, bei hoher Temperatur entweicht ein rother Dampf, der sich zu Krystallen verdichtet, die dem Jod sehr ähnlich sehen. Es ist ein Bichlorür, $MoCl^2$; in Wasser ist es sehr leicht löslich.

Das Monochlorür des Molybdäns, MoCl, kann man durch Auflösen des Oxyduls in Chlorwasserstoffsäure erhalten.

Wenn man Chlorgas über erhitztes Molybdänbioxyd leitet, so sublimirt in feinen Krystallen eine Verbindung MoO^2Cl, die in Wasser sehr löslich ist. Sie reiht sich ihrer Zusammensetzung nach den entsprechenden Verbindungen des Chroms, CrO^2Cl, und des Wolframs, WO^2Cl, an.

Vanadium.

Aequivalent: Vd = 855,8.

§ 1037. Das Vanadium ist ein sehr seltenes Metall, was sich bisher hauptsächlich in Schweden gefunden hat, und zwar in gewissen Eisenerzen, auch in englischen Eisenerzen muß es enthalten sein, denn es findet sich dort in einigen Schlacken vom Verschmelzen dieser Erze. Auch mit Bleioxyd verbunden kommt

die Vanadinsäure vor. Man stellt das Vanadium dar durch Erhitzen der Vanadinsäure mit Kalium in einem Platintiegel. Nachdem die heftige Zersetzung vorüber ist, wird das gebildete Kali mit Wasser ausgewaschen, wo dann das Metall als ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Man kann dies Metall auch durch Zersetzung des Vanadiumchlorürs mit trocknem Ammoniakgas bei Rothglühhitze darstellen; das Vanadium erscheint dann als eine flockige silberweiße Masse.

§ 1038. Das Vanadium bildet mit Sauerstoff drei Verbindungen: das Oxydul VdO, das Bioxyd VdO^2 und die Vanadinsäure VdO^3.

Die Vanadinsäure läßt sich aus dem natürlichen vanadinsauren Bleioxyde leicht darstellen. Man erhitzt dies Mineral mit Salpetersäure, dadurch wird die Vanadinsäure abgeschieden und salpetersaures Bleioxyd gebildet, was man mit Wasser auszieht. Die zurückgebliebene Vanadinsäure löst man in Ammoniak und krystallisirt das vanadinsaure Ammoniak. Aus diesem Salze erhält man durch Erhitzen an der Luft Vanadinsäure, als ein orangerothes oder braunes Pulver; sie ist in Wasser fast unlöslich. Durch Alkohol, Zucker, Oxalsäure, schweflige Säure wird sie theilweise reducirt. In kalter Chlorwasserstoffsäure löst sie sich auf; beim Erhitzen entwickelt sich dabei Chlor und man erhält eine Lösung von Vanadinbichlorür $VdCl^2$. Aus dieser Lösung fällt kohlensaures Kali Vanadinbioxydhydrat, als eine graue flockige Masse. Dies Hydrat ist in Säuren leicht löslich, die blauen Lösungen geben krystallisirbare Salze.

Wird Vanadinsäure in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so erhält man ein schwarzes Pulver von Vanadinoxydul, VdO. Salze sind von diesem Oxydul bis jetzt nicht bekannt.

Erhitzt man Vanadinsäure mit Kohle gemengt in einem Strome von Chlorgas, so bildet sich flüchtiges Chlorid, $VdCl^3$, welches sich zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet, deren Siedepunkt über 100° liegt; sie raucht an der Luft stark.

Kupfer.

Aequivalent: Cu = 395,6.

§ 1039. Das Kupfer gehört zu den seit den ältesten Zeiten bekannten Metallen. Es kommt in der Natur theils gediegen, theils vererzt d. h. in Verbindung mit Metalloiden vor; nämlich mit Sauerstoff, Schwefel und Arsenik. Von den natürlichen Kupferoxydsalzen ist das kohlensaure Kupferoxyd das wichtigste.

Das Kupfer kommt im Handel fast rein vor; das russische Kupfer enthält nur Spuren von Eisen. Das gediegene Kupfer findet sich manchmal in kleinen Oktaedern krystallisirt; in derselben Form erhält man es, wenn man es durch Galvanismus sehr langsam aus seinen Lösungen fällt. Es nimmt endlich auch diese Formen an, wenn man eine etwas beträchtliche Masse Kupfer in einem Tiegel geschmolzen hat, und sobald sich nach recht langsamem Erkalten eine Kruste gebildet hat, das noch flüssige Metall ausgießt.

Um chemisch reines Kupfer zu erhalten, reducirt man völlig reines Kupferoxyd durch Wasserstoffgas; hiezu ist nicht einmal Rothglühhitze erforderlich. Das Metall bleibt als ein rothes Pulver zurück, was unter dem Polirstahl schönen Metallglanz annimmt.

Das Kupfer hat eine eigenthümliche rothe Farbe; in sehr dünnen Häutchen ist es mit schön grüner Farbe durchsichtig. Man erhält solche dünne Häutchen, wenn man in einem Glasrohr ein wenig Kupferoxyd oder besser Kupferchlorür durch Erhitzen im Wasserstoffgase reducirt. An einigen Theilen des Rohrs setzt sich dann eine sehr dünne Schicht von metallischem Kupfer ab, die im zurückgeworfenen Lichte kupferroth, bei durchfallendem Lichte aber schön grün erscheint.

Das Kupfer ist sehr geschmeidig; es läßt sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen, so wie auch zu sehr feinem Draht ausziehen. Seine Zähigkeit ist bedeutend, denn ein Draht von 2 Millim. Durchmesser reißt erst bei einer Belastung von 140 Kil.

Die Dichtigkeit des Kupfers zeigt sich je nach der Bearbeitung verschieden, sie schwankt von 8,78 bis zu 8,96. Beim Reiben nimmt es einen unangenehmen Geruch an, es besitzt auch einen eigenthümlichen Geschmack. Kupfer schmilzt bei starker Rothglühhitze; bei Weißglühhitze entwickelt es merkliche Dämpfe, die an der Luft mit grüner Flamme verbrennen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Kupfer in trockner Luft nicht oxydirt; an feuchter Luft, zumal wenn diese saure Dämpfe enthält, wird es rasch verändert, indem es sich mit einer grünen Masse bekleidet, die man gewöhnlich Grünspahn nennt. Läßt man ein mit Säure benetztes Kupferblech an der Luft liegen, so nimmt es aus der Luft Sauerstoff auf; es giebt dann anfangs ein neutrales Salz, was aber mit der Zeit in ein basisches übergeht. Auch eine mit Ammoniak benetzte Kupferplatte oxydirt sich rasch an der Luft. Verdünnte Lösungen von Kochsalz greifen das Kupfer sehr rasch an, concentrirte dagegen weniger. Bei starker Weißglühhitze vermag das Kupfer Wasser zu zersetzen, so daß sich Wasserstoffgas entwickelt. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst zwar feinzertheiltes Kupfer auch auf unter Entwickelung von Wasserstoffgas; aber festes dichtes Kupfer wird kaum von dieser Säure angegriffen. In Berührung mit Schwefelsäure kann Kupfer das Wasser nicht zersetzen; concentrirte heiße Schwefelsäure löst das Kupfer unter Entwickelung von schwefliger Säure auf. Von Salpetersäure wird das Kupfer schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst, selbst wenn die Säure verdünnt ist.

Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff.

§ 1040. Kupfer und Sauerstoff bilden vier Oxyde mit einander:

1) Kupferoxydul, Cu^2O;

2) Kupferoxyd, CuO;

3) Kupferbioxyd, CuO^2;

4) Kupfersäure, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist.

Die beiden ersten Oxyde sind salzfähige Basen; das dritte Oxyd verhält sich indifferent; das vierte ist eine Säure.

Kupferoxydul, Cu^2O.

§ 1041. Das Kupferoxydul kommt in derben schön rothen Massen von Glasglanz, oder in schön rothen Krystallen vor. Künstlich erhält man es auf folgenden Wegen: 1) Man erhitzt in einem irdenen Tiegel 1 Aeq. schwarzes Kupferoxyd, CuO, mit 1 Aeq. feinpulverigem metallischen Kupfer; bei starker Hitze sintert das Gemenge zusammen; 2) Man erhitzt in einem Tiegel ein Gemenge von Kupferchlorür, Cu^2Cl, mit kohlensaurem Natron, und zieht die Masse mit Wasser aus; das Kupferoxydul bleibt als ein krystallinisches dunkelrothes Pulver zurück; 3) Man versetzt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Zucker und Kali, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat; dann erhitzt man die Lösung zum Sieden. Das Oxydul setzt sich dabei in kleinen lebhaft rothen Krystallen ab.

Kupferoxydulhydrat erhält man durch Fällung einer Auflösung von Kupferchlorür mit Kali als ein gelbes Pulver, was an der Luft rasch Sauerstoff absorbirt. Wird es unter der Luftpumpe getrocknet, so hat es die Zusammensetzung $4\,Cu^2O + HO$. Kupferoxydulhydrat löst sich in Ammoniak ungefärbt auf, aber die Lösung absorbirt an der Luft sehr rasch Sauerstoff und färbt sich schön blau.

Das Kupferoxydul färbt das Glas sehr schön roth (§ 702).

Beim Erhitzen mit concentrirten Säuren zersetzt sich das Kupferoxydul meistens in Kupferoxyd, was sich auflöst, und in metallisches Kupfer.

Kupferoxyd, CuO.

§ 1042. Dies Monoxyd des Kupfers, CuO, wird stets verstanden, wenn nur von dem Oxyde des Kupfers die Rede ist. Erhitzt man metallisches Kupfer an der Luft, so bedeckt sich seine Oberfläche zuerst mit Kupferoxydul Cu^2O, was aber

in schwarzes Oxyd, CuO, übergeht, wenn man länger erhitzt. Man stellt das Kupferoxyd oft dar durch Rösten von Kupferdrehspähnen an der Luft, wozu man sich noch lieber des fein zertheilten Kupfers bedient, was nach dem Glühen des essigsauren Kupferoxydes zurückbleibt. Leichter erhält man aber das Kupferoxyd durch Zersetzung von salpetersaurem Kupferoxyd in der Hitze; man erhält das Kupferoxyd so als ein schwarzes Pulver, was an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht.

Reines Kali fällt aus der Lösung eines Kupferoxydsalzes in der Kälte einen grauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat. Dies Hydrat verliert beim Erhitzen leicht sein Wasser, so daß Kochen der Flüssigkeit hinreicht, um das Hydrat in wasserfreies schwarzes Oxyd zu verwandeln.

Ammoniak fällt ebenfalls aus den Kupferoxydlösungen anfangs Kupferoxydhydrat, jedoch löst sich dieses in überschüssigem Ammoniak leicht mit schön blauer Farbe auf, die einen schwachen Stich ins Purpurrothe hat.

Kupferbioxyd, CuO^2.

§ 1043. Man erhält es als eine braungelbe Masse, wenn man Kupferoxydhydrat mit oxydirtem Wasser (Wasserstoffsuperoxyd) übergießt; es verliert beim schwächsten Erwärmen die Hälfte seines Sauerstoffs.

Kupfersäure.

§ 1044. Wird ein inniges Gemenge von sehr fein zertheiltem Kupfer mit Kali und Salpeter erhitzt und der Rückstand in Wasser aufgenommen, so erhält man eine blaue Lösung, in der man das Kali an eine höhere Oxydationsstufe des Kupfers gebunden glaubt; diese Verbindung ist aber höchst unbeständig; beim Erhitzen entwickelt sie Sauerstoffgas und schwarzes Kupferoxyd, CuO, fällt nieder.

Kupferoxydulsalze.

§ 1045. Die Kupferoxydulsalze werden durch Auflösen von Kupferoxydul in der verdünnten Säure erhalten. Wollte

man concentrirte Säuren anwenden, so würde das Oxydul theils als Oxyd gelöst werden und theils als Metall zurückbleiben.

Schwefligsaures Kupferoxydul, $Cu^2O.SO^2$, fällt als ein orangegelber Niederschlag, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, $CuO.SO^3$, mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron versetzt; beim Kochen verwandelt sich dieses in ein rothes krystallinisches Pulver.

Wenn man essigsaures Kupferoxyd für sich destillirt, so scheidet sich an der Wölbung der Retorte essigsaures Kupferoxydul in geringer Menge als ein weißes Sublimat ab.

Die löslichen Kupferoxydulsalze geben farblose Lösungen. Die Alkalien geben darin orangegelbe Niederschläge; denselben Niederschlag erzeugt anfangs das Ammoniak, ein Ueberschuß des letzteren löst denselben farblos auf; an der Luft beginnt dann aber die blaue Färbung rasch und nimmt allmählig zu. Schwefelwasserstoff fällt diese Salze schwarz. Das Kupferchlorür, Cu^2Cl, eignet sich am besten, um die Reactionen dieser Salze zu zeigen.

Kupferoxydsalze.

§ 1046. Man erhält diese Salze durch Auflösung des Oxydes, CuO, oder des Hydrats oder Carbonats desselben in den Säuren. Im wasserhaltigen Zustande sind sie blau oder grün; im wasserfreien Zustande sind die Salze mit ungefärbter Säure schmutzig weiß. Die Lösungen sind blau oder grün. Sie bieten folgende Reaktionen dar:

Kali und Natron geben einen graublauen Niederschlag von Oxydhydrat, der sich beim Kochen der Flüssigkeit in schwarzbraunes Oxyd verwandelt. Das Hydrat ist in concentrirten alkalischen Lösungen etwas löslich und färbt sie blau.

Ammoniak giebt zuerst denselben Niederschlag; ein Ueberschuß von Ammoniak löst ihn aber leicht mit schön blauer Farbe. Kali fällt das Kupferoxyd aus dieser Lösung.

Schwefelwasserstoff und Ammonsulfhydrat fällen beide

schwarzes Schwefelkupfer, was sich nicht im Ueberschuß des Ammonsulfhydrat auflöst.

Kaliumeisencyanür giebt mit Kupferoxydlösungen einen eigenthümlich rothbraunen Niederschlag, der bei verdünnten Lösungen ins Purpurrothe zieht. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, so daß sich die geringsten Mengen von Kupfer auf diese Weise noch erkennen lassen.

Eisen und Zink fällen das Kupfer metallisch; ein blankes Eisen überzieht sich mit einer glänzenden Kupferhaut; bei größeren Mengen fällt das Kupfer als ein braunes Pulver, was unter dem Polirstahl Glanz und Farbe des Kupfers annimmt.

Das Kupferoxyd färbt vor dem Löthrohr Borax und Phosphorsalz in der Hitze grün; nach dem Erkalten ist die Perle blau; in der Reductionsflamme wird das gelöste Oxyd zu Oxydul reducirt und die Perle schön kupferroth, was noch leichter auf Kohle erfolgt, wenn die Perle mit etwas Zink geschmolzen wird. Die Boraxperle wird auf Kohle bei längerem Blasen in der Reductionsflamme entfärbt unter Abscheidung von metallischem Kupfer.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

§ 1047. Das im Handel unter dem Namen Kupfervitriol oder blauer Vitriol vorkommende schwefelsaure Kupferoxyd enthält stets schwefelsaures Eisenoxydul. Um dies Salz rein zu erhalten; löst man Kupfer bester Qualität in Schwefelsäure auf, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist; man erhält so, unter Entwickelung schwefliger Säure, schwefelsaures Kupferoxyd, was nur Spuren von schwefelsaurem Eisenoxydul enthält. Man verdampft zur Trockne und setzt gegen das Ende ein paar Tropfen concentrirte Salpetersäure zu, wodurch das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt wird. Die trockne Masse nimmt man wieder in Wasser auf; das Eisen bleibt dann fast gänzlich als wasserfreies basisch schwefelsaures Eisenoxyd zurück. Man erhitzt dann die Lösung mit etwas Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd,

wodurch die letzten Spuren von Eisenoxyd gefällt werden; die Lösung wird dann krystallisirt.

Schwefelsaures Kupferoxyd erfordert 4 Th. kaltes und 2 Th. kochendes Wasser zur Lösung. Die Krystalle, welche aus der Lösung beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur anschießen, gehören dem sechsten Krystallsysteme an und entsprechen der Formel $CuO.SO^3+5HO$. Sie sind isomorph mit dem bei 40° krystallisirtem schwefelsauren Eisenoxydul, welches ebenfalls 5 Aeq. Wasser enthält. Aus einer Lösung beider gemengter Salze bilden sich Krystalle, welche beide Salze in wechselnder Menge, je nach dem Verhältnisse enthalten, worin sie in der Lösung enthalten sind. Man kann sogar einen Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul beliebig wachsen lassen; die darauf abgelagerten Schichten des letzteren Salzes lassen sich hernach leicht an ihrer Färbung erkennen. Ueber das Eisensalz kann man wiederum das Kupfersalz krystallisiren lassen, wobei die Form des Krystalls keine wesentlichen Aenderungen erleidet.

Beim Erwärmen verliert das schwefelsaure Kupferoxyd leicht 4 Aeq. Wasser; das fünfte Aequivalent wird fester zurückgehalten. In hoher Temperatur entwickelt es schweflige Säure und Sauerstoffgas, und Kupferoxyd bleibt zurück.

Schwefelsaures Kupferoxyd wird in Fabriken auf verschiedene Weise gewonnen. Man erhält es auch als Nebenprodukt beim Kupferhüttenproceß. Wenn man Schwefelkupfererz oder Schwefelstein röstet und nachher mit wenig Wasser auszieht, so erhält man schwefelsaures Kupferoxyd meistens mit schwefelsaurem Eisenoxydul gemengt in der Lösung; durch Krystallisation können beide geschieden werden. Jedoch ist das so erhaltene schwefelsaure Kupferoxyd stets noch eisenhaltig.

Große Mengen von schwefelsaurem Kupferoxyd werden aus alten zerfressenen Kupferbeschlägen von Schiffen bereitet. Die Kupferplatten werden in einem Reverberirofen zum Dunkelrothglühen erhitzt, dann Schwefel zugethan, worauf man alle Oeffnungen im Ofen schließt. Das Kupfer überzieht sich mit Schwefelkupfer, Cu^2S. Diese geschwefelten Kupferbleche werden

nun geröstet; man läßt viel Luft zutreten. Ein Theil des Schwefels wird freilich als schweflige Säure verflüchtigt, ein anderer Theil wird in Schwefelsäure verwandelt und es bildet sich basisch schwefelsaures Kupferoxyd. Diese Bleche kommen nun in einen Kessel mit Wasser, dem man die gehörige Menge Schwefelsäure zugesetzt hat. Wenn sich dann eine hinlängliche Menge von neutralem schwefelsauren Kupferoxyd gelöst hat, so wird die abgelassene und geklärte Lösung zur Krystallisation befördert und das zurückgebliebene Kupfer wie vorher behandelt.

Auch die später zu beschreibende Affinirung alter Silbermünzen liefert große Massen von schwefelsaurem Kupferoxyd in den Handel.

Wenn man schwefelsaures Kupferoxyd in heißer Ammoniakflüssigkeit auflöst, so erhält man eine schön blaue Lösung, die beim Erkalten dunkelblaue Krystalle absetzt, deren Formel ist: $CuO.SO^3+2NH^3+HO$.

Läßt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat digeriren, so erhält man ein basisches hydratisches Salz, $CuO.SO^3+2CuO+3HO$. Aehnliche basische Verbindungen sind die Niederschläge, welche bei unvollständiger Fällung der Kupfersalze durch Alkalien niederfallen.

Mit den schwefelsauren Alkalien bildet das schwefelsaure Kupferoxyd leicht krystallisirbare Doppelsalze. Mit den schwefelsauren Salzen von Magnesia, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxydul u. s. w. krystallisirt das schwefelsaure Kupferoxyd in beliebigen Verhältnissen zusammen; alle diese Krystalle sind unter einander isomorph. Wenn diese Doppelsalze bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren, so enthalten sie bei vorwaltendem Kupfer 5 Aeq. Wasser, wenn aber das andere Metall überwiegt 7 Aeq. Wasser. Bei gleichem Wassergehalt sind die Salze stets isomorph.

Salpetersaures Kupferoxyd.

§ 1048. Man erhält dies Salz durch Auflösen von Kupfer in verdünnter Salpetersäure und Verdampfen der Lösung. Je

nach der Temperatur enthalten die schön blauen Krystalle 3 oder 6 Aeq. Wasser. Das salpetersaure Kupferoxyd wird in der Färberei angewandt.

Bei allmähligem Erhitzen verwandelt sich dies Salz zuerst in ein grünes basisches Salz $4CuO.NO^5$; bei höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt und es bleibt nur Kupferoxyd zurück. Jenes basische Salz wird auch durch Ammoniak aus neutralem salpetersaurem Kupferoxyd gefällt.

Kohlensaures Kupferoxyd.

§ 1049. Kohlensaure Alkalien erzeugen in den Auflösungen der Kupferoxydsalze einen hellblauen gelatinösen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in ein grünes Pulver, $2CuO.CO^2+HO$, verwandelt, wovon der anfänglich blaue gelatinöse Niederschlag nur durch größeren Wassergehalt unterschieden zu sein scheint. Wird der Niederschlag in der Flüssigkeit gekocht, so scheidet sich dunkelbraunes wasserfreies Kupferoxyd aus. Das grüne pulverige Kupferoxyd wird in der Oelmalerei unter dem Namen *Mineralgrün* angewandt.

Eine Doppelverbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, $CuO.CO^2+CuO.HO$, kommt natürlich vor. Dies ist der *Malachit* der Mineralogen. Er findet sich in erdiger Form an vielen Orten und wird dann oft als Kupfererz benutzt, seltener in blättrigen Krystallen; in dichten Massen, kuglig oder nierenförmig verwachsen, in verschieden hell oder dunkelgrün gefärbten Lagen über einander, findet sich der Malachit oft in ganz bedeutenden Massen in Sibirien, die theils auf Kupfer, theils zu verschiedenen Ornamenten verarbeitet werden; da dieser Malachit nach dem Schleifen und Poliren an der marmorirten Oberfläche einen schönen Glanz annimmt, so werden die daraus gearbeiteten Tischplatten, Vasen, Kaminplatten, Säulenschafte u. s. w. sehr hoch geschätzt.

Eine andere Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, $2CuO.CO^2+CuO.HO$, findet sich ebenfalls natürlich in schön blauen Krystallen, die *Kupferlasur* der

Mineralogen. Die Minen von Cheſſy bei Lyon lieferten früher bedeutende Mengen davon für die Kupfergewinnung. Das hellblaue Pulver dieſes Minerals wird in den Buntpapier-Fabriken zum Färben unter dem Namen Bergblau angewandt. In England wird dieſe Verbindung künſtlich nach einem noch geheimen Verfahren von noch ſchönerer Nuance als die natürliche Kupferlaſur dargeſtellt.

Arſenigſaures Kupferoxyd.

§ 1050. Arſenigſaures Kupferoxyd wird in der Oelmalerei unter dem Namen: Scheelſches oder ſchwediſches Grün angewandt. Um es darzuſtellen löſt man 3 Kil. kohlenſaures Kali und 1 Kil. arſenige Säure in 14 Litern Waſſer auf, und ſchüttet dieſe Löſung in kleinen Portionen unter beſtändigem Umrühren in eine ſiedende Löſung von 3 Kil. ſchwefelſaurem Kupferoxyd in 40 Liter Waſſer. Die Farbennuance ſchwankt je nach der Menge der angewandten arſenigen Säure.

Kieſelſaures Kupferoxyd.

§ 1051. Kupferoxyd und Kieſelſäure laſſen ſich in allen Verhältniſſen zu einem grünen Glaſe zuſammenſchmelzen. Ein kryſtalliſirtes kieſelſaures Kupferoxyd kommt natürlich vor; es iſt der Dioptas der Mineralogen, $3CuO.2SiO^3+3HO$.

Eſſigſaures Kupferoxyd.

§ 1052. Durch Auflöſen von Kupferoxyd in Eſſigſäure erhält man eine grüne Auflöſung, die nach gehörigem Verdunſten ſchön grüne Kryſtalle $CuO.C^4H^3O^3+HO$ abſetzt. Dies Salz löſt ſich in 5 Th. ſiedendem Waſſer. Man ſtellt es in Fabriken durch Auflöſen von baſiſch eſſigſaurem Kupferoxyd, deſſen Darſtellung gleich angegeben werden ſoll, in Weineſſig dar. Wenn dies Salz in niedriger Temperatur kryſtalliſirt, ſo entſprechen die blauen Kryſtalle der Formel $CuO.C^4H^3O^3+5HO$.

Im südlichen Frankreich bereitet man ein basisch essigsaures Kupferoxyd auf die Weise, daß man Kupferplatten mit Weinessig benetzt an der Luft oxydiren läßt, oder man schichtet sie auch mit gährenden Trestern. Nach 2—3 Wochen werden die Platten herausgezogen, der Luft ausgesetzt und von Zeit zu Zeit besprengt. Die blaugrüne Schicht, womit sich das Kupfer endlich überzogen hat, wird abgekratzt und die Kupferplatten auf's Neue wie vorher behandelt, bis sie vollständig zerfressen sind. Die Zusammensetzung der grünen Masse entspricht der Formel: $CuO.C^4H^3O^3 + CuO.HO + 5HO$. Behandelt man sie mit Wasser, so scheiden sich unlösliche krystallinische Flittern aus, deren Formel $3CuO.C^4H^3O^3$ ist, während sich ein Gemenge von neutralem Salz $CuO.C^4H^3O^3$ und von zweidrittel essigsaurem Kupferoxyd $3CuO.2C^4H^3O^3$ auflöst.

In Grenoble stellt man ein basisch essigsaures Kupferoxyd auf die Weise dar, daß man Kupferbleche, mit Weinessig benetzt, in geheizten Räumen aufstellt. Dies Salz scheint ein Gemenge von zweidrittel und eindrittel essigsaurem Kupferoxyd zu sein, nämlich $3CuO.2C^4H^3O^3$ und $3CuO.C^4H^3O^3$.

Ein Doppelsalz von essigsaurem und arsenigsaurem Kupferoxyd, $CuO.C^4H^3O^3 + 3(2CuO.AsO^3)$, wird auch in der Oelmalerei als eine schön grüne Farbe angewandt. Dies ist das sogenannte Schweinfurter Grün, welches durch Mischung siedender Lösungen von gleichen Gewichten arseniger Säure und essigsaurem Kupferoxyd, die man einige Zeit mit einander sieden läßt, dargestellt wird.

Verbindungen des Kupfers mit Schwefel.

§ 1053. Wenn Kupfer in Schwefeldampf erhitzt wird, so bildet sich unter lebhaftem Erglühen das dem Kupferoxydul Cu^2O entsprechende Schwefelkupfer, Cu^2S, Halbschwefelkupfer oder Kupferhemisulfuret. Es ist leichter schmelzbar als metallisches Kupfer; beim Erkalten nimmt es krystallinisches Gefüge an. Es findet sich bisweilen in Oktaedern krystallisirt in den Kupferschmelzöfen. Man erhält es durch Zusammenschmelzen von

3 Th. Schwefel mit 8 Th. Kupferspähnen. Man muß dann aber die Masse zerreiben und von neuem mit Schwefel gemengt erhitzen. Natürlich kommt es bisweilen in schönen grauschwarzen Krystallen des orthorhombischen Systems vor; es ist der Kupferglanz der Mineralogen; wird derselbe aber geschmolzen so krystallisirt er beim Erkalten in regulären Oktaedern. Dies Schwefelkupfer ist so weich, daß man es mit dem Messer schneiden kann.

Das Schwefelkupfer CuS, oder Kupfermonosulfuret, welches dem Kupferoxyde, CuO, entspricht, läßt sich nur auf nassem Wege darstellen, nämlich durch Fällung einer Kupferoxydlösung mit Schwefelwasserstoff oder mit einem alkalischen Sulfhydrate. Das so erhaltene schwarze Pulver verändert sich aber rasch an der Luft. Bei Analysen muß man es rasch mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auswaschen; beim Erhitzen verliert das trockne Pulver leicht die Hälfte seines Schwefels. Es findet sich nur selten als Mineral, Kupferindig, in schwarzblauen regulär sechsseitigen Prismen oder derben Stücken.

Das Kupferhemisulfuret, Cu^2S, und das Eisensesquisulfuret, Fe^2S^3, kommen natürlich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden vor und bilden den Kupferkies und das Buntkupfererz, zwei der wichtigsten Erze für die Kupfergewinnung.

Verbindung des Kupfers mit Arsenik.

§ 1054. Wenn man Kupfer in Arsenikdampf erhitzt, so verbindet es sich mit einer geringen Menge desselben, wodurch es weiß und sehr spröde wird. Man hat bisher aber noch keine feste Verbindung in bestimmten Verhältnissen dargestellt.

Verbindung des Kupfers mit Phosphor.

§ 1055. Wird sehr feinzertheiltes metallisches Kupfer in Phosphordampf erhitzt, so erhält man eine graue sehr spröde Masse, Phosphorkupfer, welches etwa 20% Phosphor enthält. Um Halbphosphorkupfer (oder Kupferhemiphosphoret)

Cu^2P rein zu erhalten, reducirt man neutrales phosphorsaures Kupferoxyd durch Erhitzen in Wasserstoffgas. Auch auf nassem Wege entsteht Phosphorkupfer, wenn man Phosphorwasserstoffgas durch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd leitet.

Verbindung des Kupfers mit Stickstoff.

§ 1056. Stickstoffkupfer, Cu^6N, entsteht, wenn fein zertheiltes Kupferoxyd einem Strome von trocknem Ammoniakgas bei 265° längere Zeit ausgesetzt wird. Nachdem das noch unveränderte Kupferoxyd mittelst Ammoniak ausgezogen ist, bleibt das Stickstoffkupfer als ein dunkelgrünes Pulver zurück, welches sich beim Erhitzen leicht mit einer kleinen Explosion zersetzt.

Verbindung des Kupfers mit Sauerstoff.

§ 1057. Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit unterphosphoriger Säure bei 70° digerirt, so scheidet sich Kupferwasserstoff, mit Wasser verbunden, als ein hellbraunes Pulver aus, was sich getrocknet bei 60° heftig in Kupfer und Wasserstoffgas zersetzt. Von Chlorwasserstoffsäure wird es zersetzt, indem unter Entwickelung von Wasserstoffgas Kupferchlorür gebildet wird.

Verbindungen des Kupfers mit Chlor.

§ 1058. Man kennt zwei Verbindungen des Kupfers mit Chlor: die eine, das Kupferchlorür, Cu^2Cl, entspricht dem Oxydul, Cu^2O; die andere, das Kupferchlorid, $CuCl$, entspricht dem Oxyde CuO.

Kupferchlorür, Cu^2Cl, entsteht, wenn man eine Lösung von Kupferchlorid, $CuCl$, mit sehr fein zertheiltem Kupfer sieden läßt. Die grüne Farbe der Kupferchloridlösung geht dabei in Braun über, und Kupferchlorür setzt sich als ein weißes krystallinisches Pulver ab. Beim Erhitzen verliert das Chlorid die Hälfte seines Chlors. Auch durch Zinnchlorür kann man das Kupferchlorid, schon in der Kälte, zu Chlorür reduciren;

um die gleichzeitige Fällung von Zinnoxyd zu verhindern, setzt man dabei etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu. Aus der Lösung in heißer Chlorwasserstoffsäure krystallisirt das Chlorür beim Erkalten in kleinen glänzenden weißen Oktaedern.

Das Kupferchlorür, Cu^2Cl, schmilzt bei etwa 400° und verflüchtigt sich bei Rothglühhitze. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, dagegen löst es sich beträchtlich in Chlorwasserstoffsäure und vorzüglich leicht in Ammoniak. An der Luft verwandelt es sich rasch in ein grünes Pulver; indem es Sauerstoff und Wasser anzieht, bildet sich nämlich eine Verbindung von Kupferchlorid mit Kupferoxydhydrat. Da es so begierig Sauerstoff anzieht, so bedient man sich desselben zu eudiometrischen Analysen; gewöhnlich wendet man es in ammoniakalischer Lösung an.

Das Kupferchlorid, CuCl, erhält man durch Auflösung des Kupferoxydes, CuO, in Chlorwasserstoffsäure, oder durch Auflösung von Kupfer in Königswasser. Das Chlorid ist in Wasser sehr leicht löslich. Aus einer heißen concentrirten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in langen blaugrünen Nadeln, $CuCl + 2HO$.

Im wasserfreien Zustande erhält man das Kupferchlorid bei gelindem Erhitzen von Kupfer in überschüssigem Chlorgas. Die so erhaltene gelbbraune Verbindung entwickelt beim Rothglühen Chlorgas, und es bleibt Kupferchlorür Cu^2Cl zurück. Das Kupferchlorid ist in Alkohol leicht löslich und ertheilt diesem die Eigenschaft mit schön grüner Flamme zu brennen.

Bestimmung des Kupfers; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1059. Man bestimmt das Kupfer entweder als wasserfreies Oxyd, CuO, oder als metallisches Kupfer. Hat man das Kupfer allein in einer Lösung, so fällt man dasselbe durch reines Kali aus der siedenden Lösung. Sollte dasselbe darin als Oxydul vorhanden sein, so müßte man dieses vor der Fällung durch Kochen mit Salpetersäure oxydiren. Das gefällte wasserfreie Kupferoxyd wird an offener Luft geglüht und dann gewogen.

Oft fällt man das Kupfer metallisch durch ein Zink- oder Eisen-Blech; soll dasselbe in diesem Zustande gewogen werden, so muß man es rasch mit siedendem Wasser auswaschen und bei abgehaltener Luft trocknen, weil es an der Luft rasch Sauerstoff anzieht. Wenn man das Kupfer aus seinen Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt hat, so muß der Niederschlag ununterbrochen mit Wasser gewaschen werden, welches etwas Schwefelwasserstoff enthält, das Filter wird verbrannt und das Ganze in Königswasser gelöst und kochend mit Kali gefällt.

Sehr genau läßt sich das Kupfer in vielen kupferhaltigen Substanzen auf folgende Weise bestimmen:

Die Substanz wird in einer Säure gelöst und Ammoniak im Ueberschuß hinzugesetzt, wodurch das anfangs gefällte Kupferoxyd wieder aufgelöst wird und die Lösung mehr oder weniger intensiv blau färbt. In diese Lösung gießt man eine titrirte Lösung von Schwefelnatrium, die in einer graduirten Bürette enthalten ist. Das Kupfer wird dadurch als Oxysulfuret $CuO.5CuS$, gefällt. Bei vorsichtigem Zusatz läßt sich der Augenblick, in dem alles Kupfer vollständig gefällt ist, sehr genau erkennen, weil dann die Lösung völlig entfärbt ist. Vorausgesetzt, daß in der Lösung keine anderen Metalle enthalten sind, die durch Schwefelalkalien fällbar sind, so läßt sich die Menge des Kupfers in der untersuchten Substanz leicht aus dem Volum der titrirten Lösung von Schwefelnatrium berechnen, was gerade zur völligen Fällung alles Kupfers erforderlich ist.

Um die Auflösung von Schwefelnatrium zu titriren, löst man 1 Gr. reines Kupfer in 5—6 Gr. Salpetersäure; in die Lösung gießt man etwa 50 Gr. concentrirtes wässriges Ammoniak und erwärmt gelinde, um alles Kupferoxyd sicher in Lösung zu erhalten. Nachdem man in der Bürette das anfängliche Volum der Lösung von Schwefelnatrium genau abgelesen und bemerkt hat, setzt man von dieser zur Kupferlösung, bis diese nur noch wenig gefärbt ist, worauf man den Kolben mehrmals gut umschüttelt und dann einige Augenblicke ruhig stehen läßt. Man setzt das Schwefelnatrium nun nur tropfenweise zu, um den Zeitpunkt der vollständigen Fällung, wo die Flüssigkeit sich

entfärbt, genau zu finden und kein überschüssiges Schwefelnatrium zuzusetzen. Man liest nun an der Bürette ab, wieviel von der Lösung des Schwefelnatrium erforderlich war, um 1 Gr. Kupfer aus der Lösung abzuscheiden. Gesetzt dies Volum der verbrauchten Lösung betrage 137,5. Wenn dann das Volum von Schwefelnatrium-Lösung, welches zur völligen Entfärbung einer anderen ammoniakalischen Kupferlösung erfordert wurde, 97,5 Theilungen der Bürette entspricht, so muß dann diese zweite Lösung $\frac{97,5}{137,5}$ 1,000 Gr. oder 0,709 Gr. metallisches Kupfer enthalten.

Diese Methode der Kupferbestimmung läßt sich auch anwenden, wenn gewisse andere Metalle zugleich in der Lösung enthalten sind; die Anwesenheit von Eisen, Zink, Cadmium, Zinn, Blei und Antimon stört die Genauigkeit der Resultate nicht, wenn nur alles Eisen als Oxyd und kein Oxydul in der Lösung ist. Dies ist darin begründet, daß das Schwefelnatrium nicht eher auf eins jener Metalle wirkt, ehe nicht alles Kupfer, als Oxysulfuret, vollständig gefällt ist. Es ist nicht nöthig den Niederschlag abzufiltriren, der bei Anwesenheit jener fremden Metalle auf Zusatz von Ammoniak entsteht, nur wenn die Menge desselben so bedeutend wäre, daß man dadurch gehindert würde, die Farbe der Lösung richtig zu beurtheilen, müßte man vorher filtriren. Da die Gegenwart von Eisenoxydul störend wirkt, so muß dieses vorher alles in Eisenoxyd verwandelt werden.

Diese Bestimmungsmethode wird aber ungenau, wenn die Lösung, Kobalt, Nickel, Quecksilber oder Silber enthält. Das Silber läßt sich vorher leicht durch etwas Chlorwasserstoff als Chlorsilber ausscheiden und abfiltriren.

§ 1060. Von den Metallen der Alkalien, der alkalischen Erden und der Erden, von Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink, Titan, und Uran läßt sich das Kupfer leicht durch Fällung der mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung mit Schwefelwasserstoff trennen, indem dann nur Kupfer gefällt wird.

Von Cadmium, Blei und Wismuth trennt man das Kupfer dadurch, daß man die salpetersaure Lösung dieser gemengten

Metalle mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschusse versetzt, wo dann nur Kupfer gelöst wird. Auch zur Trennung des Kupfers von Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, kann dies letzte Verfahren dienen; es ist aber weniger genau, als die Scheidung durch Schwefelwasserstoff. Das beste Verfahren, um das Blei vom Kupfer zu trennen, besteht darin, daß man die in Salpetersäure gelösten Metalle mit Schwefelsäure versetzt und damit zur Trockne verdampft, um alle freie Schwefelsäure auszutreiben. Den Rückstand benetzt man mit ganz wenig Salpetersäure und nimmt ihn in Wasser auf, wo dann alles Blei als schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt.

Um das Kupfer von Zinn zu trennen, behandelt man die beiden gemengten Metalle mit Salpetersäure; verdampft völlig zur Trockne, benetzt den Rückstand mit wenig Salpetersäure und wäscht ihn mit Wasser aus. Das Zinn bleibt dann als Zinnsäure zurück. Von Antimon läßt sich das Kupfer nach dieser letzten Methode nicht so genau scheiden, weil sich dabei stets etwas Antimon mit auflöst, deshalb löst man besser Antimon und Kupfer in Königswasser auf, sättigt die Lösung mit Ammoniak und fügt nun einen Ueberschuß von Schwefelammonium hinzu; das Kupfer wird gefällt, alles Antimon wird wieder aufgelöst. Dasselbe Verfahren kann auch zur Scheidung des Arseniks und des Zinns vom Kupfer dienen.

Der Kupferhüttenproceß.

§ 1061. Das Kupfer findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelkupfer, Cu^2S, jedoch kommt dies sehr selten frei für sich vor, sondern meistens verbunden mit andern Schwefelmetallen, am gewöhnlichsten mit Schwefeleisen, Fe^2S^3, als Kupferkies, $Cu^2S + Fe^2S^3$. Meistens ist dieser Kupferkies mit mehr oder weniger Schwefelkies, FeS^2, gemengt, so daß wir also in den gewöhnlichsten Kupfererzen Verbindungen und Gemenge von Halbschwefelkupfer mit Anderthalb- und Zweifach-Schwefeleisen in sehr wechselnden Verhältnissen haben. Mit dem Kupfererz kommt noch häufig das Buntkupfererz, $2Cu^2S + FeS$, vor, weniger häufig die Fahl-

erze, welche als wirkliche Schwefelsalze zu betrachten sind, worin das elektropositive basische Sulfuret hauptsächlich Halbschwefelkupfer, Cu^2S, während das elektronegative Sulfid gewöhnlich Schwefelantimon, Sb^2S^3, ist; das Schwefelkupfer, Cu^2S, wird aber darin oft theilweise durch Schwefelsilber, AgS, und Schwefeleisen, FeS, vertreten, so wie auch anstatt des Schwefelantimons, Sb^2S^3, oft Schwefelarsenik, As^2S^3, auftritt. Ein ähnliches Schwefelsalz, was auch als Kupfererz dient, ist der Bournonit, der Schwefelkupfer, Cu^2S, Schwefelblei, PbS, und etwas Schwefelsilber, AgS, als Basen und Schwefelantimon, Sb^2S^3, als Säure oder Sulfid enthält. Alle diese Erze finden sich auf Gängen im älteren Gebirge. In der Nähe dieser ursprünglichen Gänge finden sich oft Lager von Kupfererzen, die offenbar aus früheren Gängen unter der Einwirkung von Gewässern entstanden sind. Die Gewässer, welche langsam durch ein kupfererzführendes Gestein sickern, enthalten meistens etwas schwefelsaures Kupferoxyd gelöst. Wenn solche Gewässer durch Kalksteinschichten dringen, oder wenn sie in Höhlen im Kalkgebirge verweilen, so bildet sich Gyps, der vom Wasser fortgeführt wird und kohlensaures Kupferoxyd setzt sich ab. Erfolgt diese Zersetzung bei höherer Temperatur, so scheidet sich kein kohlensaures Oxyd, sondern Oxyd oder Oxydul aus. Sind dabei aber auch organische Substanzen gegenwärtig, so wird das Kupfer entweder zu Schwefelkupfer oder zu metallischem Kupfer reducirt. Auf diese Weise erklärt man die Stöcke und Lager von kohlensaurem Kupferoxyd und von Kupferoxydul, die sich häufig in der Nähe von Kupferkiesgängen finden, so wie auch das Vorkommen der kleinen zerstreuten Krystalle von Schwefelkupfer in gewissen bituminösen Schiefern, die reich sind an organischen Resten. Die Geologen erklären auf diese Weise die Bildung des Kupferkies, der sich an dem an Fischabdrücken so reichen bituminösen Schiefer findet, welcher, bekannt unter dem Namen Kupferschiefer, in Norddeutschland am südlichen Fuße des Harzes als die untere mächtige Schicht eines sehr ausgedehnten Beckens der Secundär-Formation, vorzüglich im Mannsfeldischen auftritt.

Aber auch das Kupferoxydul, Cu^2O, kommt bisweilen in mehr oder weniger beträchtlichen Stöcken oder Lagern vor und liefert dann ein sehr reiches Kupfererz. Peru, Chili, Cuba und Neuholland (bei Adelaide) besitzen sehr reiche Kupfergruben, die Kupferoxydul oder mineralogisch Rothkupfererz liefern. In Europa sind von besonderer Wichtigkeit die Kupfererz-Lagerstätten in Cornwallis in England, der Rammelsberg und das Mannsfeldische in Deutschland, dann Schweden, Norwegen, doch weit mehr die Gruben am Ural und Altai in Rußland. In Frankreich lieferten früher die Gruben von Chessy und Saint-Bel bei Lyon lange Zeit eine schöne Ausbeute; sie scheinen aber jetzt erschöpft zu sein.

§ 1062. Die hüttenmännische Behandlung des Kupferoxyduls und des kohlensauren Oxydes ist sehr einfach. Man braucht diese Erze nur mit Kohlen gemengt in Schachtöfen mit mehr oder weniger kieselreichen Schlacken zu schmelzen. Man erhält so ein unreines Kupfer, das sogenannte Schwarzkupfer, welches nur einmal durch das Gaarmachen raffinirt zu werden braucht, um Handelskupfer zu liefern.

§ 1063. Die schwefelhaltigen Kupfererze verlangen aber eine viel umständlichere Behandlung. Sie werden zuerst vorläufig geröstet, was mehrmals wiederholt wird, um möglichst viel Schwefelmetall in Oxyd zu verwandeln. Das geröstete Erz wird dann in Schachtöfen oder in Reverberiröfen geschmolzen unter Zuschlag von Schlacken und anderen Flußmitteln, wenn das Erz nicht schon selbst eine hinreichende Menge von Silicaten enthält. Das Kupfer hat zum Schwefel größere Verwandtschaft als das Eisen, während umgekehrt das Eisen größere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, als das Kupfer, vorzüglich bei Anwesenheit von Kieselsäure. Das beim Rösten gebildete Kupferoxyd giebt beim Schmelzen seinen Sauerstoff an das Eisen des noch vorhandenen Schwefeleisens ab und nimmt dafür dessen Schwefel auf; so geht die größere Menge des Eisens in die Schlacken als Silicat über, während das Kupfer als Schwefelkupfer mit viel weniger Schwefeleisen als vorher verbunden, den Kupferstein liefert. Dieser Stein enthält also noch die-

selben Bestandtheile, wie das Kupfererz, nur ist das Schwefelkupfer darin angesammelt oder concentrirt. Man röstet den Stein wieder, schmilzt ihn auf's Neue mit kieseligen Schlacken und oft mit oxydirten Kupfererzen, wenn man diese haben kann. Es geht dabei wieder eine Menge Eisen in die Schlacke, während sich das Kupfer noch mehr im Stein ansammelt. Man wiederholt diese Operationen bis man beim Schmelzen ein unreines metallisches Kupfer, Schwarzkupfer, den letzten Kupferstein und Schlacken erhält. Der letzte Kupferstein wird ähnlich wie vorher oder mit dem früheren Stein weiter verarbeitet, so daß sich das Schwarzkupfer als das Endprodukt dieser Arbeit darstellt. Wir wollen nun Beispiele von der Verfahrungsweise auf den wichtigsten europäischen Kupferhütten geben.

§ 1064. Auf der bedeutendsten schwedischen Kupferhütte zu Fahlun ist das Haupterz Kupferkies, welcher mit Schwefelkies innig verwachsen ist und von einer quarzigen Gangart begleitet ist. Die kiesigen Erze werden zuerst für sich geröstet, dann mit der quarzigen Gangart gemengt im Verhältniß von 2 Th. Erz auf 1 Th. des quarzigen Gesteins, wozu noch 10—30% Schlacken von der vorigen Schmelzung hinzugesetzt werden. Das Ausschmelzen geschieht in einem etwa 3 Meter hohen Schachtofen. Man erhält einen Stein, der aus Halb-Schwefeleisen Fe^2S und Halbschwefelkupfer, Cu^2S, besteht und eine Schlacke, die nahezu die Zusammensetzung eines Eisenbisilicates, $FeO.2SiO^3$, haben muß. Der Stein enthält 8—12% Kupfer; er wird 4mal nach einander geröstet, wodurch fast aller Schwefel entfernt wird, so daß die Metalle als Oxyde zurückbleiben. Der geröstete Stein wird in ähnlichen Schachtöfen verschmolzen, wie das geröstete Erz, man setzt dabei entweder quarzige Gangart, oder oxydirte quarzige Erze, oder quarzige kiesige Erze, die man vorher abgeröstet hat, zu. Diese Schmelzung liefert Schwarzkupfer, einen geringen Kupferstein und Schlacken, die hauptsächlich aus Eisensilicat, $FeO.SiO^3$, bestehen. Der hier gefallene Stein wird ähnlich wie der beim ersten Erzschmelzen fallende Stein verarbeitet und das Schwarzkupfer, wie wir bald beschreiben werden, raffinirt oder gaar gemacht.

§ 1065. Das Mannsfelder Kupfererz ist ein Thonschiefer, worin Kupferkies in kleinen Krystallen eingesprengt ist. Der Gehalt an Kupfer ist darin sehr verschieden; die Schiefer sind reich an Bitumen, sie werden zuerst in Haufen geröstet, die Haufen werden über einer Lage von Holz aufgeschichtet; so geht die Röstung leicht und ohne großen Verbrauch von Holz von Statten; sobald der Schiefer einmal entzündet ist, brennt er in Folge seines Gehaltes an Bitumen von selbst fort. Man setzt dem gerösteten Erze 5—8% Flußspath zu, dann etwas kupferreiche Schlacken von früheren Schmelzungen und oft etwas Kupferschiefer, der kohlensauren Kalk enthält. Man schmilzt das Gemenge in 5—6 Meter hohen Schachtöfen, wobei Cokes als Brennmaterial dienen. Fig. 537 zeigt den Aufriß des Ofens, der vertikale Durchschnitt ist durch die eine Form gelegt; Fig. 536 giebt eine Vorderansicht des Ofens, wobei die Ofenbrust weggelassen ist, um das Innere des Ofens sehen zu lassen. Der untere Theil des Ofens wird aus einem quarzigen Sand-

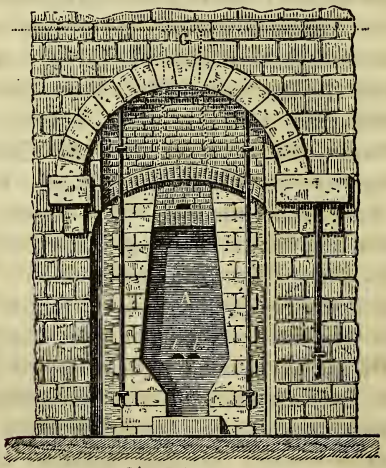


Fig. 536.

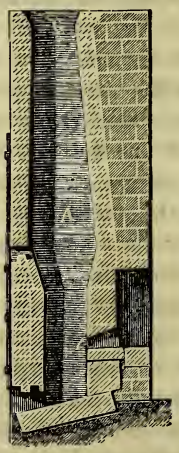


Fig. 537.

stein gebaut; der obere Theil wird aus Backsteinen gemauert. Der Ofen hat 2 Formen, die auf einer und derselben Seite

des Ofens liegen, wie in Fig. 538, oder auch auf den beiden entgegengesetzten Schachtseiten. Die Ofenbrust hat unten 2 Oeffnungen, o o', die abwechselnd geöffnet werden, um die flüssigen Produkte nach außen abzulassen.

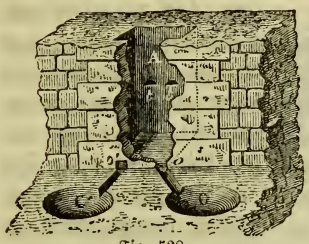


Fig. 538.

Von diesen Oeffnungen leiten Rillen nach den beiden großen äußeren Vortiegeln C C'. Der Schmelzer befördert an der Form die Bildung einer Nase von 0,2 M. Länge. Erz und Cokes werden schichtenweise eingefüllt. Hohe Schornsteine von 12—15 Meter Höhe führen den Rauch und die Dämpfe hoch in die Luft empor. Stein und Schlacken fließen fortwährend aus und sammeln sich in einem der Behälter C; die Oeffnung o', welche dem Tiegel C' entspricht, bleibt verschlossen. Wenn der Tiegel C voll ist, so öffnet man das Loch bei o', so daß die Massen in den Tiegel C' fließen. Der erste Tiegel C muß gleich geleert werden; die Schlacken werden gewöhnlich zu großen Ziegeln geformt und im Lande zu verschiedenen Constructionen verwendet; der Stein wird in Scheiben abgehoben, so wie er erstarrt. Wenn der Tiegel C leer geworden ist, so ist der Tiegel C' voll und man läßt die geschmolzenen Massen von Neuem in den Tiegel C fließen.

Der Stein bildet kaum $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des verschmolzenen Erzes; er besteht aus Einfach-Schwefeleisen, FeS, und Halb-Schwefelkupfer, Cu^2S. Sein Kupfergehalt schwankt zwischen 20—60%, je nach der Beschaffenheit des Minerals. Wenn der Kupfergehalt des Steins nur 20—30% beträgt, so wird er 3 mal nacheinander über Holzhaufen geröstet und dann von Neuem in den Ofen gebracht unter Zusatz von etwas Schlacke vom Erzschmelzen; man wählt hiezu die Schlacken, die unmittelbar über dem Steine standen, weil diese kupferreicher sind als die oben auf schwimmenden. So erhält man einen neuen Stein, der denselben Gehalt an Kupfer zeigt, wie der beim Schmelzen reicher Erze fallende Stein.

§ 1066. Die reichen Steine werden 6mal nach einander geröstet über Holzhaufen. Dies Rösten geschieht in kleinen Stadeln oder Ställen (Fig. 539), die auf 3 Seiten gemauerte Wände haben. Diese Mauern haben einige Oeffnungen o, um den Zug zu erleichtern. Gewöhnlich baut man aus trocknen Steinen eine vierte Mauer auf, welche das Stadel schließt und den Erzhaufen stützt. Der im ersten Stadel geröstete Stein kommt dann in das zweite u. s. w. Da sich bei diesen Röstungen eine beträchtliche Menge schwefelsaures Kupferoxyd bildet, welches meistens im Handel vortheilhaft abgesetzt werden kann, so wird dies Salz aus dem Stein von der dritten Röstung an, nach jedem Rösten ausgelaugt. Man bringt den Stein in große hölzerne Bottiche, die terrassenförmig über einander aufgestellt werden. Das Auslaugen wird hiebei methodisch eingerichtet, so daß die Lauge aus dem letzten Bottich so gesättigt abfließt, daß sie auf dem Feuer nur noch wenig eingedampft zu werden braucht, um zu krystallisiren. Die Abdampfkessel sind von Blei.

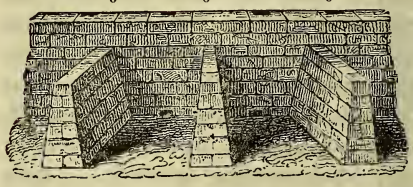


Fig. 539.

Der geröstete Stein wird nun in einem Schachtofen geschmolzen, welcher dem, worin die Erze verschmolzen werden, ähnlich, nur kleiner ist. Dabei werden Schlacken zugesetzt, um dadurch das Eisenoxyd aus dem Steine auszuziehen. Man erhält hiebei Schwarzkupfer, einen Stein und Schlacken. Der Stein ist sehr kupferreich und wird mit dem zweiten reichsten Steine von der vorigen Arbeit zusammen verarbeitet. Das Schwarzkupfer wird in Scheiben abgehoben; man besprengt nämlich das flüssige Kupfer mit wenig Wasser, wodurch es an der Oberfläche rasch erstarrt. Das Schwarzkupfer enthält etwa 95% Kupfer, 3—4% Eisen, 1% Schwefel und etwas Silber und Antimon.

§ 1067. Die Kupfererze enthalten oft so viel Silber, daß dasselbe mit Vortheil gewonnen werden kann. Bisweilen ge-

winnt man es aus dem Schwarzkupfer, manchmal aber aus den letzten gerösteten Steinen. Um das Schwarzkupfer zu entsilbern befolgt man die Methode der Saigerung; die Entsilberung des Metalls geschieht nach dem Amalgamations-Verfahren. Das Princip der Saigerung ist folgendes: Wenn man in einem Schachtofen Kupfer und Blei schmilzt, so bilden die beiden Metalle eine Legirung mit einander; wird die aus dem Ofen fließende Legirung rasch abgekühlt, so bleiben auch beide Metalle innig verbunden. Wird die feste Legirung aber allmählig wieder erhitzt, oder läßt man die geschmolzene sehr langsam erkalten, so trennen sich die beiden Metalle, das Kupfer scheidet sich mit etwas Blei verbunden im festen Zustande ab; das Blei, welches alles Silber aus dem Kupfer ausgezogen hat, fließt ab. Aus dem Blei wird das Silber durch Abtreiben gewonnen, das Kupfer wird raffinirt oder gaar gemacht.

Man schmilzt in einem kleinen Schachtofen 3 Th. Schwarzkupfer und 10—12 Th. Blei, wo möglich silberhaltiges, zusammen; oder man nimmt statt des Bleies auch silberhaltige Glätte. Die Legirung läßt man in gußeiserne Formen fließen, worin sie rasch abgekühlt und zu Scheiben geformt wird. Diese Scheiben, D, die Frischstücke oder Saigerstücke, müssen nun im

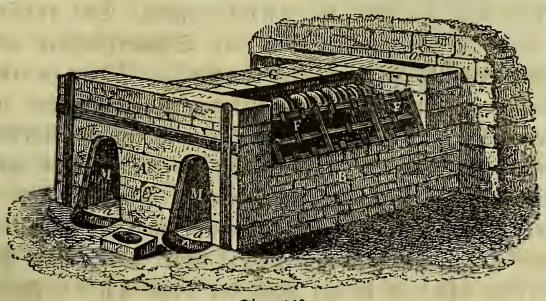


Fig. 540.

Saigerheerde erhitzt werden; man stellt sie in einer Reihe auf die beiden schwach gegeneinander geneigten gußeisernen Platten, die Saigerscharten (Fig. 540 und 541) die zwischen sich einen

kleinen Zwischenraum, die Saigergasse lassen, unter welcher sich der leere Raum M befindet, der in der Mauerung B angebracht ist, welche die eisernen Platten trägt. Die Frischstücke der Legirung D werden senkrecht auf die Saigerscharten gestellt und durch hölzerne Keile von einander gehalten. Die offene Seitenwand des Ofens wird durch Schwarzblechplatten F, F, geschlossen. Es werden nun Holzkohlen zwischen die Frischstücke geschüttet, und die hölzernen Keile zurückgezogen, an deren Stelle man Holz legt, was angezündet wird; durch die kleinen Schornsteine o, o in der Mauerung des Ofens wird der Zug des Ofens befördert. In dem Maaße wie die Temperatur steigt, fließt das leicht flüssigere Blei ab und gelangt durch die Rinne a, welche sich auf der Sohle des Raumes M befindet, nach dem Vortiegel c. Wenn sich dieser Tiegel mit Blei füllt, so schöpft man es mit einem Löffel aus und gießt es in die gußeiserne Form e, worin es zu lieſenförmigen Scheiben, Werkblei, ausgegossen wird. Das Kupfer bleibt als eine halbgeflossene schwammige Masse mit etwas Blei verbunden auf den Saigerscharten zurück, die man Kienstöcke nennt. Das abgesaigerte Blei, welches fast alles Silber des Schwarzkupfers enthält, wird dann als Werkblei abgetrieben, um das Silber zu erhalten.

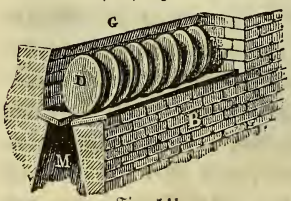


Fig. 541.

Aus den Kienstöcken, dem auf den Saigerscharten zurückgebliebenen poröſen Kupfer, läßt sich noch etwas silberhaltiges Blei erhalten, wenn sie stärker erhitzt werden. Dies geschieht in einem besonderen Ofen, dem Darrofen. Fig. 543 stellt einen Vertikal-Durchschnitt dieses Ofens dar, nach der Linie CD im Grundriß des Ofens (in Fig. 544); dieser horizontale Durchschnitt (Fig. 544) ist in der Höhe der Linie AB (in Fig. 543) genommen. Endlich bietet Fig. 542 eine Ansicht des Ofens von der Vorderseite dar. Die Kienstöcke werden auf die Sohle des Ofens über die Rinnen F, F gelegt, die mit Holz gefüllt werden. Wenn das Brennmaterial brennt, so schließt man die Ofenthüre. Die kleinen Zuglöcher o, o, die in den Schornstein H

münden, befördern den Zug. Das ausfließende Blei wird bei dem starken Luftzutritte meistens zu Glätte oxydirt und fließt als solche in die Rinnen F hinab. Dabei oxydirt sich auch ein wenig Kupfer, was dann mit in die Glätte übergeht. Auf der Sohle bleibt nun Schwarzkupfer, was sein Blei und Silber

Fig. 542.

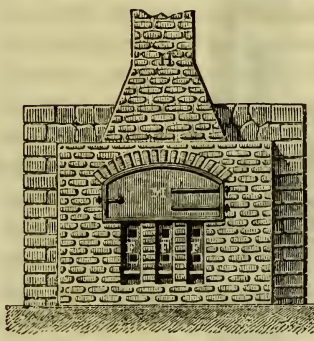
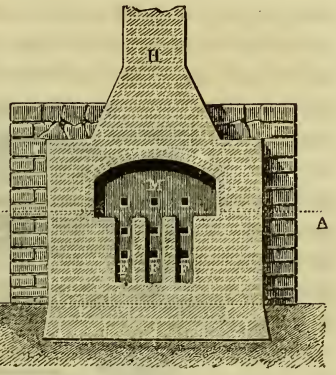


Fig. 543.



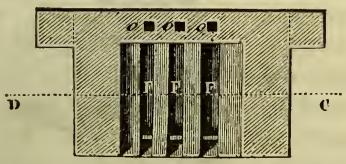


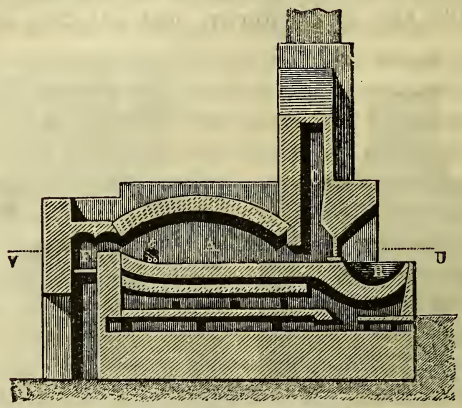
Fig. 544.

meistens verloren hat. Die silberreiche und kupferhaltige Glätte, die hiebei entsteht, setzt man zu, wenn das zu entsilbernde Schwarzkupfer mit Blei legirt werden soll, um die Frischstücke zur Saigerung zu erhalten.

§ 1068. Das aus dem Darrofen kommende Kupfer, die Darrlinge, muß nun von seinem letzten Bleigehalt befreit oder gaar gemacht werden. Dies Gaarmachen des Kupfers geschieht auf einem Gaarheerde, der einige Aehnlichkeit mit einem Treibheerde hat. Fig. 545 zeigt den Gaarheerd im Vertikal-Durchschnitt nach der Linie XY des Grundrisses in Fig. 546. Dieser horizontale Durchschnitt in Fig. 546 ist nach der Linie VU

der Fig. 545 genommen. Auf dem Roste F wird mit Holz gefeuert; die Flamme zieht durch den Ofen A in den Schornstein C ab.

Fig. 545.



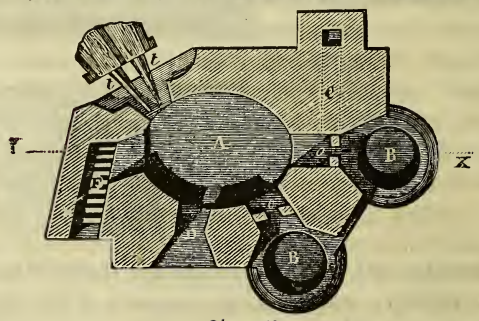


Fig.. 546

Die Darrlinge werden auf die Sohle des Ofens gesetzt, die aus Gestübbe besteht, was mit dem Stempel sehr fest gestampft ist. Die Oeffnung D dient zum Einsetzen der Darrlinge, sie wird nachher geschlossen. Wenn das Metall völlig geschmolzen ist, so läßt man auf seiner Oberfläche den Wind zweier Formen tt spielen, deren Düse mit kleinen rotirenden Scheibchen versehen sind, um den Wind zu brechen und ihn gleichförmiger über die ganze Oberfläche des geschmolzenen Metalls

zu vertheilen. Durch diesen Oxydationsproceß werden Schwefel, Blei und Eisen zuerst oxydirt; so entstehen Schlacken und Krätzen, die man durch die Thür A entfernt. Nach einiger Zeit ist das Kupfer von den fremden Metallen befreit; es bilden sich nun rothe Schlacken, die sehr reich an Kupferoxydul sind. Um den Gang der Gaare zu probiren, taucht der Arbeiter durch die Form von Zeit zu Zeit einen eisernen Stab in das Kupfer; den anhängenden Knopf vom Kupfer prüft er dann unter dem Hammer, um seine physikalische Beschaffenheit zu beurtheilen. Wenn die Gaare erreicht ist, was sich bei der Probe dadurch zu erkennen giebt, daß das Kupfer am Eisenstäbchen einen Knopf bildet und daß der Kupferspahn purpurfarbig, sehr fein und gezähnt erscheint, so wird das Kupfer in die äußeren Tiegel BB' abgelassen. Man gießt etwas Wasser darauf, damit es an der Oberfläche erstarrt; die so gebildete blasige schön rothe Scheibe wird gleich abgehoben und dieses Verfahren, das Scheibenreißen oder Schleißen, fortgesetzt bis alles flüssige Kupfer in Scheiben abgehoben ist, die nun den Namen Rosettenkupfer führen. Dies Rosettenkupfer ist aber nicht schmiedbar, ein kleiner Gehalt des Kupfers an Oxydul zerstört darin die Geschmeidigkeit.

Bisweilen macht man das Schwarzkupfer theilweise gaar, bevor man es absaigert; man läßt dann das halbgaare Kupfer in kaltes Wasser fließen, wodurch es gekörnt wird. Diese Granalien werden dann im Schachtofen mit den bleiischen Substanzen geschmolzen, um die Saigerstücke zu erhalten. Auf diese Weise fällt die Legirung von Kupfer und Blei viel gleichförmiger aus, als wenn das Schwarzkupfer in Scheiben mit Blei geschmolzen wird. Nach dem Saigern und Darren kommt das Kupfer in den kleinen Gaarofen, den wir weiter unten beschreiben werden.

Die Entsilberung des Kupfers durch Amalgamation wird beim Silber beschrieben werden.

§ 1069. Wenn das Schwarzkupfer kein Silber enthält, so kommt es gleich in den kleinen Gaarofen. Fig. 547 zeigt diesen Ofen im Vertikaldurchschnitt; Fig. 548 giebt eine perspec-

tivische Ansicht desselben. Er besteht aus einem halbkugligen Tiegel oder Heerde C von etwa 0,2^{m} im Halbmesser, der innen mit Gestübbe bekleidet ist, welches aus 2 Th. Kohle und 1 Th. Thon besteht. Er hat einen Randaufsatz, worin sich eine Oeffnung A befindet, die durch ein Thürchen geschlossen werden kann. Dieser Aufsatz dient dazu, die Kohlen besser zusammenzuhalten. Wenn der Heerd gut hergestellt ist, so wird er mehrere Stunden gut abgewärmt und getrocknet, indem man ihn mit glühenden Kohlen anfüllt. Wenn er trocken ist, füllt man ihn mit frischen Kohlen, und legt auf diese, der Form T gegenüber, Stücke von Schwarzkupfer, worauf man den Wind anläßt. Der Heerd wird stets voll Kohlen erhalten; wenn das aufgelegte Schwarzkupfer eingeschmolzen ist, legt man neues auf die Kohlen. Der Abzugskanal i i' gestattet den gebildeten Schlacken einen Abfluß. Es entweicht bei diesem Gaarmachen viel schweflige Säure und weiße Dämpfe von Antimonoxyd (da das Schwarzkupfer gewöhnlich Antimon enthält). Die ersten Schlacken enthalten viel Eisenoxydul und sind grün gefärbt. Die späteren sind dunkelroth und reich an Kupferoxydul.

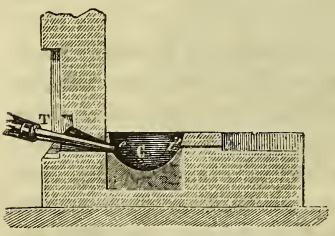


Fig. 547.

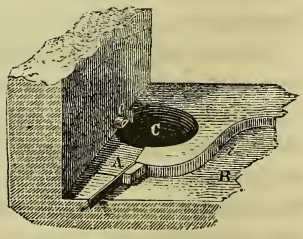


Fig. 548.

Wenn das zu einer Gaararbeit bestimmte Schwarzkupfer eingeschmolzen ist, so nimmt man von Zeit zu Zeit mit einem Eisenstäbchen, dem Gaareisen, eine Probe aus dem Kupfer und beurtheilt nach dem Aussehen der Probe den Gang der Gaare. Wenn sie vollendet ist, so wird der Wind abgestellt und ein Eimer voll Wasser auf den Heerd gegossen. Die Kohlen werden herausgezogen, die metallische Oberfläche des Kupfers frei ge-

macht, indem die Schlacken sorgfältig abgezogen werden. Wenn alles Fremdartige möglichst entfernt ist, so schüttet man etwas Wasser auf das Kupfer, hebt die erstarrte Decke als Rosette ab, und setzt dies fort, bis alles Kupfer zu Rosetten geformt ist. Das Gaarmachen dauert gewöhnlich 2 Stunden; 100 Th. Schwarzkupfer liefern etwa 75 Th. Rosettenkupfer; der Verlust beträgt also gegen 25%.

§ 1070. Das Rosettenkupfer hat noch nicht die Geschmeidigkeit des käuflichen verarbeiteten Kupfers. Um ihm diese zu geben muß man es einer letzten, aber sehr delikaten Arbeit unterwerfen, die einen sehr geübten Arbeiter erfordert. Auf den Kupferhütten wird diese Arbeit meistens nicht mehr ausgeführt, da dieselben das Kupfer als Rosettenkupfer abliefern, so daß sie in den Werkstätten, wo das Kupfer bearbeitet wird, ausgeführt wird. Die Rosetten werden in einem kleinen Ofen umgeschmolzen, welcher dem ganz ähnlich ist, der in Fig. 547 und 548 dargestellt ist und zum Gaarmachen des Schwarzkupfers dient. Wenn das geschmolzene Metall sich im Heerd angesammelt hat, so bedeckt man es mit kleinen Kohlen; nach einiger Zeit ist alles Kupferoxydul reducirt, und das Metall hat seine größte Geschmeidigkeit erlangt. Wenn der Arbeiter diesen Augenblick aber nicht richtig erfaßt, so verliert das Kupfer seine Geschmeidigkeit von neuem, indem es sich mit etwas Kohlenstoff verbindet. Sollte dieser Umstand eingetreten sein (was der Arbeiter leicht an den von Zeit zu Zeit genommenen Proben am Gaareisen erkennt), so entblößt er das Metall und läßt einige Augenblicke den Wind der Form auf das Metall spielen. Diese Arbeit wird fortgesetzt, bis der richtige Augenblick gekommen ist. Die Geschicklichkeit des Arbeiters besteht darin, ihn möglichst bald zu finden, weil die abwechselnde Wiederholung der Reduktion des Oxyduls und der Oxydation des Kohlenstoff im Kupfer beträchtlichen Verlust an Kupfer zur Folge hat. Das gereinigte Metall, welches nun hammergaar ist, wird in Barren oder andere beliebige Formen gegossen.

§ 1071. England producirte bisher über die Hälfte des verbrauchten Kupfers. Seine wichtigsten Kupferminen liegen in

Devonshire und Cornwallis; die wichtigsten Kupferhütten liegen in Wales; außer den einheimischen Kupfererzen werden dort auch viele fremde Kupfererze verschmolzen, die aus Chili, Peru, Cuba, Neu-Seeland, Norwegen u. s. w. kommen.

Die in Wales verschmolzenen Erze lassen sich je nach ihrem Kupfergehalt und nach ihrer chemischen Zusammensetzung in mehrere Klassen theilen:

1) Kupferkies, gemengt mit Eisenkies; sehr wenig Kupfer im oxydirten Zustande enthaltend. Die Gangart ist Quarz oder erdige Masse. Der Gehalt an Kupfer schwankt zwischen 3—15%.

2) Kupferkies von ähnlicher Zusammensetzung wie der vorige, aber reicher an Kupfer, nämlich 15—25%.

3) Kupferkies mit sehr wenig Eisenkies und andern für das Kupfer schädlichen Substanzen, aber reicher an oxydirtem Kupfer. Die Gangart ist im Wesentlichen quarzig. Der Gehalt ist 12—20%.

4) Das Erz enthält hauptsächlich oxydirte Kupferverbindungen, gemengt mit Kupferkies und Buntkupfererz. Die Gangart ist quarzig. Der Gehalt steigt von 25 auf 45%.

5) Oxydirtes sehr reiches Erz, frei von Schwefelmetallen und schädlichen Substanzen. Die Gangart ist quarzig. Sie enthalten 60—80% Kupfer, theils gediegen, theils Oxydul, theils als kohlensaures Oxyd. Diese Erze kommen hauptsächlich aus Chili.

§ 1072. Der Hüttenproceß beginnt bei den Erzen erster Klasse. Diese Erze werden in großen Reverberiröfen zuerst geröstet. Fig. 550 stellt einen solchen Ofen im Grundriß dar; Fig. 549 zeigt ihn im Aufriß nach einem Vertikaldurchschnitt nach der Linie XY im Grundriß Fig. 550. Die Sohle des Ofens ist 7 Meter lang und 7 Meter breit; sie ist aus feuerfesten Ziegeln gebaut. Das Gewölbe senkt sich vom Feuerraume F rasch abwärts gegen R zu, wo die Gase in einen hohen Schornstein geführt werden. Vier Thüren p, auf den beiden Seiten des Ofens, dienen als Arbeitsthüren. Die Oeffnung o in der Nähe der Feuerbrücke (oder des Altar's), gestattet den Zutritt der

zur Röstung erforderlichen frischen Luft; ein Schieber dient als Regulator. In der Sohle finden sich unmittelbar vor den Arbeitsthüren vier rechtwinklige Oeffnungen r. Während der Röstung sind sie durch gußeiserne Platten verschlossen; sie dienen dazu, die geröstete Masse aus dem Ofen zu bringen. Im Ofengewölbe befinden sich zwei große Fülltrichter aus Eisenblech zum

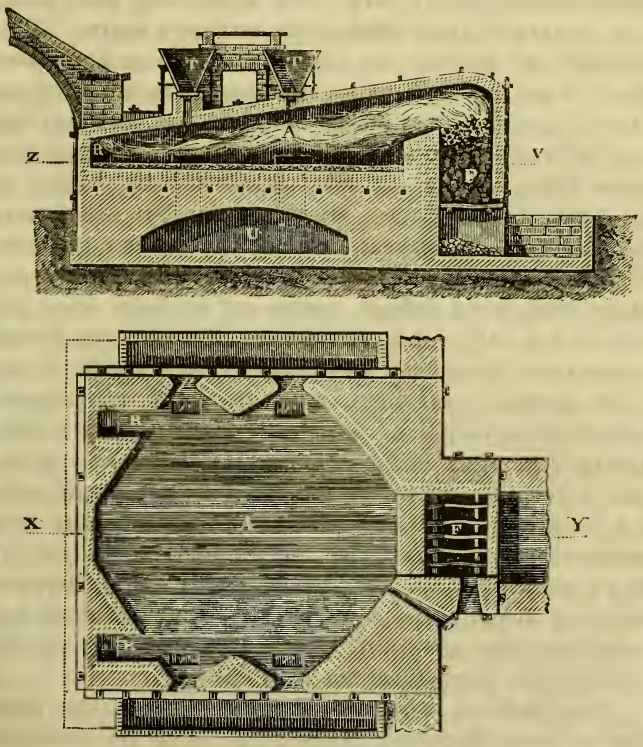


Fig. 549 und 550.

Einbringen des Erzes. In diesem Fülltrichter ist ein Schieber, den man nur aufzuziehen braucht, damit das Erz in den Ofen herabfällt.

Als Brennmaterial für die Röstung, wie für die Schmelzung,

dient Anthracit-Grus aus Wales. Dieser Anthracit brennt nur schwierig und ohne Flamme, er zerspringt in der Hitze und zerfällt ganz zu Staub. Bei gewöhnlicher Verbrennung kann er also nicht die lange Flamme liefern, welche erforderlich ist, um einen Flammofen von 7 Meter Länge gehörig zu heizen. Ferner kann er auch nicht auf einem gewöhnlichen Rost gebrannt werden, weil er durch einen weiten Rost gleich durchfallen und einen engen Rost gleich verstopfen würde. Diese Hindernisse hat man auf eine sehr geistreiche Art zu überwinden gesucht, so daß eine Verbrennung erlangt wird, die sich von der in andern Flammöfen wesentlich unterscheidet. Der Anthracit läßt beim Verbrennen eine Asche, die in starker Hitze zu einer teigartigen Masse schmilzt, die einer glasigen Schlacke ähnlich ist. Aus dieser Schlacke formen die Heizer eine Art von irdenen Rost, der nur von ein paar sehr weit von einander entfernten Eisenstäben getragen wird. Mehr oder weniger große und zerspaltete Stücke dieser Schlacke, werden auf die Stäbe gelegt und bilden dort eine 0,3—0,4^{m} dicke Schicht. Die Asche des hierauf verbrennenden Brennstoffs hängt sich an diese Schicht so wie sie sich ausscheidet, und bildet eine flockige Masse, die zahlreiche Kohlenstückchen einschließt. Da diese Schlacke in Folge der Anhäufung stets neuer Asche sich von der Wärmequelle immer weiter entfernt, so erkaltet die untere Schicht und zerreißt dabei in feine Spalten nach allen Richtungen. So entstehen neue Zwischenräume, weit genug, um den zur Verbrennung erforderlichen Luftzug zuzulassen, ohne daß aber der pulverige Anthracit durchfallen könnte. Der Heizer erhält den Schlackenrost stets in passender Höhe und Stärke; sobald er zu hoch wird, so läßt er die unteren Lagen durch den Rost fallen.

Der Anthracit wird mit ¼ seines Gewichts von grusförmiger fetter Steinkohle gemengt, die durch ihr Aufblähen und Zusammenbacken in der Hitze in der Masse des Brennmaterials die gehörige Porosität unterhält. Der Anthracit liegt etwa 0,3 Meter dick über dem Schlackenroste. Die Luft durchdringt diese Schicht an einer Menge von Punkten; ihr Sauerstoff wird vollständig in Kohlenoxydgas verwandelt, was

nun mit Stickgas gemengt den Ofen erfüllt. Es verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der kalten Luft, die durch die Oeffnung o eintritt, so wie durch die kleinen Löcher, welche in den Arbeitsthüren angebracht sind, so daß der ganze Arbeitsraum des Ofens mit einer langen Flamme von Kohlenoxydgas erfüllt wird, die in Berührung mit überschüssigem Sauerstoff der Luft brennt; da die kalte Luft nahe an der Sohle des Ofens eintritt, so zieht sich ihr Strom natürlich auch an der Sohle fort.

Das auf der Sohle ausgebreitete Erz findet sich also beständig von einer Schicht oxydirender Luft umgeben, in der Nähe einer Masse von brennbarem Gas, welches langsam an seiner unteren Fläche verbrennt und die zur Röstung erforderliche Hitze entwickelt. Sobald eine Füllung des Ofens fertig geröstet und herausgezogen ist, beginnt ohne Unterbrechung die neue Füllung. Jede Füllung beträgt 3500 Kil.; dies Erz liegt im Sturztrichter bereit, der Schieber desselben wird aufgezogen, worauf der Arbeiter mit eisernen Rechen das Erz möglichst rasch gleichförmig auf der Sohle auszubreiten sucht. Diese Thüren werden dann geschlossen. Nach 2 Stunden wird das Erz mit eisernen Krücken zum erstenmal umgewandt. Das Rösten dauert im Ganzen 12 Stunden; alle 2 Stunden wird umgerührt. Dann öffnet man die Löcher r, durch Abheben der gußeisernen Platten, und harkt alles Erz in die Löcher; es fällt in den unteren Raum U; nach gehörigem Erkalten wird es von da in die Schmelzöfen gebracht.

§ 1073. Der Schmelzofen ist ein Flammofen, der mit einem Gemenge aus ⅔ Anthracit und ⅓ zerkleinerter backender Steinkohle geheizt wird, welches auch auf einem Schlackenrost brennt. Die Flamme wird von brennendem Kohlenoxydgas gebildet, welches sich in der Kohlenschicht bildet. Durch Verstärkung des Zuges steigt hier die Temperatur höher als im Röstofen. Fig. 552 stellt einen horizontalen Durchschnitt des Ofens dar und Fig. 551 einen vertikalen Durchschnitt. Die Heerdsohle besteht aus Schlacken; sie hat bei B eine Vertiefung, die eine Art von innerem Becken bildet. Das geröstete Erz wird mit etwas reicher Schlacke von früheren Schmelzungen

und mit rohen nicht geröstetem Erz der dritten Klasse versetzt und verschmolzen. Als Flußmittel für die Schlacken setzt man

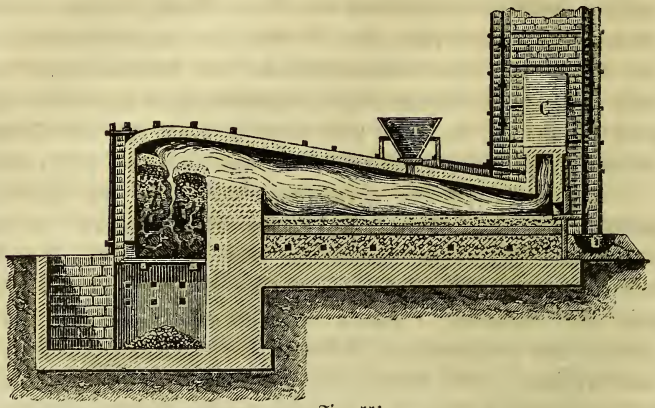


Fig. 551.

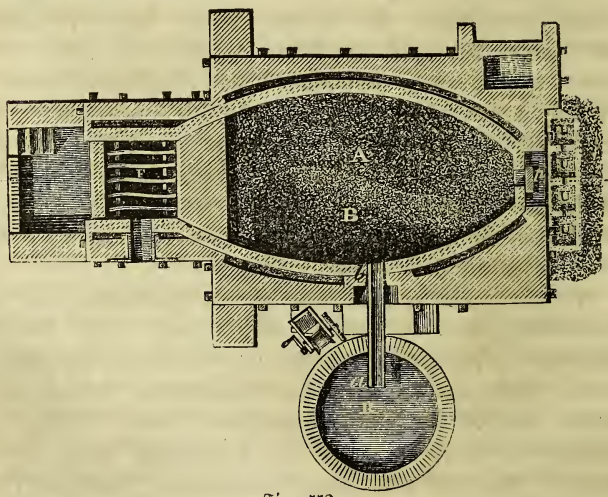


Fig. 552.

etwas Flußspath zu. In der hohen Temperatur wirken die Schwefelmetalle und die Oxyde auf einander; das Kupfer verbindet sich hauptsächlich mit dem Schwefel, das Eisen mit dem

Sauerstoff und geht als Oxydul in die Schlacken. Außerdem wirkt der Sauerstoff der Oxyde auf den Schwefel der Schwefelmetalle, wodurch sich schweflige Säure entwickelt. In 4 Stunden ist die Arbeit vollendet. Die Produkte der Schmelzung sind: ein Stein, der die größte Menge des Kupfers als Schwefelkupfer enthält nebst etwas Schwefeleisen; eine Schlacke, die sehr reich an Eisenoxydul ist und viele Quarzstückchen eingestreut enthält, welche ihr ein schmutziges Ansehn ertheilen. Der Arbeiter zieht durch die Thür p mittelst eines Rechens die Schlacken heraus. Diese Schlacken fallen in die rechteckigen Vertiefungen U, die in Sand angelegt sind, worin sie sich formen. Zugleich wird ein Abstichloch geöffnet, welches am Boden des inneren Beckens B mündet, der Stein fließt dadurch in einem dünnen Strahle aus und gelangt durch die Rinnen ab in einen mit Wasser gefüllten Behälter R aus Eisenblech, wo er sich in sehr feine Körner zertheilt.

Der von dieser Schmelzung fallende Stein wird wegen seiner Farbe Bronzestein genannt; er enthält 33% Kupfer. Die reichsten Stücke werden beim Schmelzen von geröstetem Erz zugeschlagen; die armen Stücke werden über die Halden gestürzt.

§ 1074. Der Bronzestein wird von neuem und zwar sehr stark geröstet; dann wiederum geschmolzen. Da die Substanz beim Rösten ihren meisten Schwefel verloren hat, so kann man nicht vermeiden, daß ein Theil des Kupfers als Oxydul in die Schlacke geht. Da diese Schlacken aber nicht fortgeworfen werden, so hat dies keinen Nachtheil. Der Röstofen für den Bronzestein ist dem Erzröstofen ähnlich. Die Röstarbeit wird auf dieselbe Weise wie dort geleitet; nur gegen das Ende wird stärkere Hitze gegeben. Die Röstpost beträgt 4500 Kil., das Rösten dauert 36 Stunden; während dieser Zeit wird die Masse häufig mit Krücken umgewandt. Zuletzt läßt man sie durch die Löcher r herabfallen.

Der geröstete Bronzestein wird mit Kupfererzen der vierten Klasse verschmolzen, nämlich mit solchen Erzen, die sehr wenig Kies und viel oxydirtes Kupfer enthalten. Man giebt dabei einen Zuschlag von sehr reichen Schlacken, die bei dem später

zu beschreibenden Gaarmachen des Rohkupfers fallen, und von Glühspänen aus den Kupferwalzwerken. Der Schmelzofen ist dem sehr ähnlich, worin die gerösteten Erze geschmolzen werden; die Heerdsohle hat aber keine besondere Vertiefung. Die Heizung geschieht auf dieselbe Weise, aber man sucht die Hitze zu steigern; die Arbeit dauert 2 Stunden länger. Man sucht die Beschickung so einzurichten, daß das Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Metalloxyde oxydirt und so fast völlig in die Schlacken übergeführt wird; während sich das Kupfer mit dem übrigen Schwefel verbindet und so den Stein bildet. Vorzüglich nach eingetretener Schmelzung wirken die Substanzen auf einander, indem eine doppelte Zersetzung zwischen dem Schwefeleisen und dem Kupferoxyde eintritt, wobei sich nur sehr wenig schweflige Säure entwickelt. Gegen das Ende der Arbeit rührt der Arbeiter alles noch einmal mit der Krücke gut durch einander; dann wird das Feuer verstärkt, damit sich die Masse gehörig scheiden kann. Das Abstichsloch wird nun geöffnet. Der Stein fließt zuerst aus und wird in Rillen aufgefangen; es folgt dann eine sehr leichtflüssige Schlacke. Diese wird in reiche und arme geschieden; aus der reichen wird durch eine besondere Arbeit Kupfer von bester Qualität gewonnen; die arme Schlacke wird bei einer neuen Schmelzung von geröstetem Bronzestein zugesetzt.

Der hier gefallene Stein ist von weißgrauer Farbe, bisweilen schwach bläulich. Man nennt ihn weißen Stein. Er enthält gegen 73% Kupfer, und nähert sich in seiner Zusammensetzung sehr dem Halbschwefelkupfer Cu^2S; meistens enthält er aber noch etwas Schwefeleisen.

Die reichen Schlacken von dieser Schmelzung werden in einem Flammofen mit rohen oxydirten Erzen der dritten Klasse verschmolzen. Diese Erze enthalten sehr wenig schädliche Stoffe, aber Schwefel genug, um das Kupfer der Schlacken in Schwefelkupfer zu verwandeln und in den Stein überzuführen. Dieser Stein wird dann wie die gewöhnlichen Steine behandelt.

§ 1075. Der weiße Stein wird nun einer Arbeit unterworfen, die hauptsächlich bezweckt den Schwefel, der bisher als Concentrationsmittel für das Kupfer diente, in Form von schwefli-

ger Säure fortzuschaffen, dann aber auch die Abscheidung von andern Beimengungen des Kupfers, wie von Arsenik, Eisen, Nickel, Kobalt und Zinn zu bewirken, entweder durch Verflüchtigung unter Mitwirkung von Sauerstoff oder durch Verschlackung bei gleichzeitiger Mitwirkung von Sauerstoff und Kieselsäure. Man erreicht dies Ziel durch zwei auf einander folgende Operationen, die in demselben Ofen ausgeführt werden: 1) durch die direkte Einwirkung der Luft auf die Substanz, die zuerst auf einer Temperatur erhalten wird, die der Schmelzhitze sehr nahe liegt und endlich tropfenweise abschmilzt; dies ist das Rösten des Steins; 2) durch die Einwirkung des vielen gebildeten Kupferoxyduls auf die durch Rösten nicht zersetzten Kiese. Die beiden Produkte der Arbeit sind das Rohkupfer, was reiner ist als das Schwarzkupfer des Continents und eine sehr kupferreiche Schlacke, die beim Schmelzen von geröstetem Bronzestein zugeschlagen wird.

Die Arbeit wird in einem Flammofen ausgeführt, der den anderen Schmelzöfen ähnlich ist, aber mit einer Seitenthür versehen ist, durch die man den Stein einsetzt. Der Stein, der ziemlich beträchtliche Platten bildet, wird in Haufen auf die Sohle geschichtet; man setzt noch von den sehr reichen oxydirten Erzen der fünften Klasse zu. Die Schmelzpost beträgt etwa 3000 Kil. Nach einer halben Stunde beginnt die Schmelzung. In 4 Stunden ist die ganze Schmelzung, die man nicht zu beschleunigen sucht, beendigt. Die ganze Masse wird nun auf der Heerdsohle in dem halbbreiförmigen Zustande gut gemengt, wobei dieselbe durch das entweichende Gas der schwefligen Säure stark aufwallt, während sich die Oxyde und Schwefelmetalle wechselseitig zersetzen. Man läßt die Temperatur etwas sinken, um diese Zersetzung etwas in die Länge zu ziehen. Nach 11 Stunden hört in Folge der starken Abkühlung die Entwickelung der schwefligen Säure auf; man verstärkt nun das Feuer, wodurch die Masse wieder flüssiger und die Zersetzung vollendet wird. 18 Stunden nach Beginn der Arbeit hält die Masse nur noch sehr wenig Schwefel. Der Schmelzer steigert nun die Temperatur möglichst hoch, damit alles hinreichend flüssig wird, um

sich gut scheiden zu können. Nach 24 Stunden wird von der geschmolzenen Masse mit dem Rechen aller Schaum abgezogen, worauf das Rohkupfer in Sandformen abgestochen wird. Die so erhaltenen nicht sehr dicken Gußstücke sind an ihrer Oberfläche ganz blasig; weshalb man dies Kupfer Blasenkupfer nennt. Die Schlacken enthalten 20% Kupfer.

§ 1076. Das Rohkupfer muß nun gaar gemacht werden. Hiebei wird gar nichts zugesetzt; der Sauerstoff der Luft, die kieseligen Substanzen in der Sohle, in den Ofenwänden und in dem Sande, welcher den Rothkupfer-Gußstücken anhängt, wirken allein dabei mit. Der Gaarofen ist wenig verschieden von anderen Schmelzöfen; nur ist der Heizgrund tiefer, damit man den Brennstoff höher schichten kann; auch der Arbeitsraum ist geräumiger. Man schichtet auf der Sohle bis gegen 10,000 Kil. Rohkupfer in einem Haufen bis zur Wölbung des Ofens auf. Die Arbeit dauert 24 Stunden, die Beschickung des Ofens mit einbegriffen; während der ersten 18 Stunden hat der Arbeiter nichts anders zu thun, als das Feuer zu leiten. Das Kupfer schmilzt allmählig, während es zugleich dem oxydirenden Einfluß der Luft ausgesetzt ist. Das gebildete Kupferoxydul wirkt theils unmittelbar, theils nach seiner Verbindung mit Kieselsäure; es bildet sich eine Schlacke, in die nun außer dem darin vorherrschendem Kupferoxydul, Cu^2O, die Oxyde aller fremden Metalle eingehen.

Nach 22 Stunden ist das Kupfer völlig von Schwefel und fremden Metallen befreit; die Schlacken werden vollständig vom schmelzenden Kupfer abgezogen, und das Kupfer entspricht jetzt ganz dem Rosettenkupfer der Hütten des Continents; seine Geschmeidigkeit ist nämlich durch einen Gehalt an Kupferoxydul zerstört. Man sucht nun auf den englischen Hütten sogleich hammergaares Kupfer zu erhalten, indem man auf das Metallbad 4—5 Schaufeln voll Holzkohle wirft, die sich sogleich über das ganze Metall ausbreitet. Man taucht dann eine dicke Stange von grünem Birkenholz in das Metall; die so veranlaßte plötzliche Gasentwickelung bewirkt ein starkes Aufwallen der Masse, und beschleunigt so die Wirkung der aufgeschütteten Kohlen.

Nach 20 Minuten langem Kochen nimmt man mit einer Barrenform, die an einer eisernen Stange befestigt ist, eine Probe heraus. Der so erhaltene kleine Kupferbarren wird auf den Ambos in Bezug auf seine Geschmeidigkeit geprüft. Sobald das Kupfer die gehörige Geschmeidigkeit besitzt und sich also als hammergaar zu erkennen giebt, so schreitet der Schmelzer rasch zum letzten Abschäumen, um alle noch auf dem Metall schwimmende Kohle, so wie auch die wenige gebildete Schlacke zu entfernen. Das Kupfer wird dann mit Kellen ausgeschöpft und in Formen gegossen.

Cementkupfer.

§ 1077. Die Gewässer, welche sich durch Kupfererzgruben hindurchziehen oder zum Schlämmen und Waschen gerösteter Kupfererze gedient haben, enthalten oft eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd; aus diesen scheidet man das Kupfer durch metallisches Eisen ab. Man leitet diese Gewässer in große Becken, auf deren Boden man Eisenbarren, Bleche oder Eisenabfälle bringt. Das Kupfer wird so als ein krystallinisches Metallpulver gefällt, und eine entsprechende Menge von Eisen geht dafür in Lösung. Dies Kupfer nennt man Cementkupfer; es wird auf ganz ähnliche Weise wie das Schwarzkupfer gaar gemacht.

Legirungen des Kupfers.

Legirungen aus Kupfer und Zink.

§ 1078. Das Kupfer eignet sich nicht wohl zum Guß, weil es häufig blasig wird. Durch Legirung mit etwas Zink erhält man ein Metall, was dies Hinderniß nicht darbietet, was zugleich härter ist und sich auf der Drehbank leicht bearbeiten läßt. Die rothe Farbe des Kupfers wird dadurch blasser und gelber, bei gewissen Verhältnissen goldgelb, bei noch größerem Zinkgehalt hellgelb, und wenn das Zink überwiegt, ist die Legirung grauweiß. Die am häufigsten technisch angewandte unter den

verschiedenen Legirungen ist das Messing, welches ungefähr ⅔ Kupfer und ⅓ Zink enthält. Andere Legirungen ähnlicher Art, bekannt unter dem Namen: Tombak, Similor oder Manheimer Gold, Prinzmetall, Chrysocale, u. s. w., enthalten außer Kupfer und Zink auch mehr oder weniger Zinn, auch wohl Blei.

Tombak (ursprünglich chinesisch und Weißkupfer bedeutend) nennt man eine Legirung von 10—14 Th. Zink mit 90—86 Th. Kupfer, das sogenannte rothe Messing oder Rothguß, was hauptsächlich zu Schmucksachen angewendet wird, die vergoldet werden sollen. Das unächte Blattgold oder der Goldschaum hat eine ähnliche Zusammensetzung. Das Similor oder Manheimer Gold enthält 10—12% Zink und 6—8% Zinn. Das Chrysocale besteht aus 6—8% Zink und 6% Zinn. Die Statuen von Versailles sind aus folgender Legirung gegossen:

Kupfer	91
Zink	6
Zinn	2
Blei	1

In hoher Temperatur verlieren diese Legirungen einen Theil ihres Zinks durch Verdampfung. Wenn man Messing in einem Kohlentiegel erhitzt, so verflüchtig sich das Zink fast vollständig.

Zur Darstellung von Messing werden Kupfer und Zink direkt zusammengeschmolzen und durch Eingießen in Wasser gekörnt. Das Zink wird in Platten angewandt, die in Stücke zerschlagen werden. Die Schmelzung geschieht in Tiegeln aus feuerfestem Thon, die 15—20 Kil. Legirung fassen. Man nimmt ⅔ Kupfer und ⅓ Zink, wobei man Messingabfälle zusetzt. Man setzt eine gewisse Anzahl dieser Tiegel in einen eiförmigen Ofen A (Fig. 553) ein, der innen aus feuerfesten Ziegeln gemauert ist. Die Tiegel stehen auf einem gemauerten Gewölbe, durch dessen Löcher die Flamme emporbringt. Der Rost F liegt dicht unter diesem Gewölbe. Die obere Oeffnung des Ofens dient zur Beschickung der Tiegel; während der Schmelzung wird sie durch einen Deckel geschlossen, der durch das Loch O die Gase von der Verbrennung abziehen läßt. Ein unter dem Rost be-

findlicher Schieber gestattet die Regulirung des Zuges und erleichtert also das Herausnehmen der Tiegel. Wenn die Legirung geschmolzen ist, so werden die Tiegel mit starken Gießzangen herausgehoben und das Messing in die mit Lehm ausgestrichenen Formen gegossen. Oft gießt man auch das Messing zu Platten zwischen zwei übereinanderliegenden Granitplatten, die mittelst eiserner Stellschrauben in gehörigem Abstande gehalten werden.

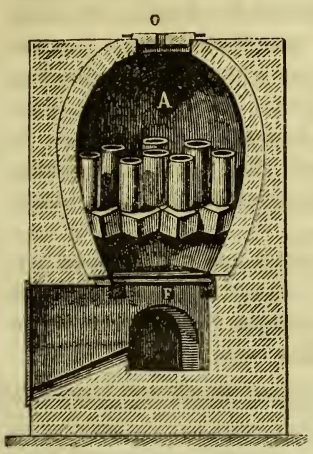


Fig. 553.

Oft versetzt man das Messing mit etwas Blei und Zinn, wodurch die Legirung härter wird, und sich leichter abdrehen läßt. Das bleifreie Messing setzt sich beim Feilen sehr fest in die Vertiefungen der Feile; um dem Messing diese sogenannte fettige Beschaffenheit zu nehmen, setzt man ihm 1—2% Blei zu, wodurch diesem Uebelstande vorgebeugt und das Messing trocken wird

Legirungen von Kupfer und Zinn.

§ 1079. Kupfer und Zinn in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden geben zahlreiche Legirungen, die in ihrem Ansehn und in ihren Eigenschaften sehr verschieden sind. Das Zinn macht das Kupfer hart. Die Alten machten ihre Waffen, Messer u. dgl., bevor sie Eisen und Stahl kannten, aus Erz, welches im Wesentlichen aus Kupfer und Zinn bestand.

Kupfer und Zinn verbinden sich indessen nur schwierig mit einander, und ihre Verbindung ist niemals sehr innig. Man braucht diese Legirungen nur einmal langsam bis zum Schmelzen zu erhitzen, so scheidet sich ein großer Theil des Zinns flüssig aus. Diese Absaigerung des Zinns tritt auch ein, wenn die geschmolzene Legirung langsam erstarrt, woraus ein großes Hinderniß beim Gusse großer Stücke erwächst.

Die verschiedenen Legirungen von Kupfer und Zinn führen je nach ihrer Anwendung und Zusammensetzung verschiedene Namen: Bronze oder Erz, Kanonenmetall oder Stückgut, Glockenmetall oder Glocken-Speise- oder Gut, Spiegelmetall für Teleskope, u. s. w. Alle diese Legirungen besitzen eine merkwürdige Eigenschaft: sie sind hart und oft spröde, wenn sie langsam abgekühlt sind; sie werden dagegen geschmeidig, wenn man sie rothglühend in kaltes Wasser taucht. Das Abschrecken bringt also bei diesen Legirungen die entgegengesetzte Wirkung hervor als beim Stahl.

Wenn man Legirungen von Kupfer und Zinn längere Zeit an der Luft schmelzend erhält, so oxydirt sich das Zinn viel rascher als das Kupfer und nach längerem Rösten bleibt reines Kupfer zurück.

Die hauptsächlichsten Legirungen von Kupfer und Zinn sind folgende:

Das Kanonen-Metall; das französische enthält:

Kupfer	100	90,09
Zinn	11	9,91
	111	100,00

Die Glockenspeise besteht aus:

Kupfer	78
Zinn	22
	100

Das Metall für Cymbeln und Gong-Gongs enthält:

Kupfer	80
Zinn	20
	100

Das Metall für Teleskopspiegel enthält:

Kupfer	67
Zinn	33
	100

Die Bronze für Medaillen schwankt ein wenig in ihrer Zusammensetzung, im Allgemeinen enthält sie:

Kupfer	95
Zinn	5
Zink	einige Tausendtel.

Die zu Schmucksachen angewandte Bronze enthält gewöhnlich größere Quantitäten von Zink. Auch ein Theil der kleinen Scheidemünze in Frankreich besteht aus Legirungen von Kupfer und Zinn; es sind die unter der Republik aus Glockenmetall geprägten gelben Sousstücke, die 86 Th. Kupfer und 14 Th. Zinn enthalten.

Die Kanonengießerei.

§ 1080. Das zum Guß von Geschützen bestimmte Metall muß mehreren wichtigen Anforderungen entsprechen. Es muß große Zähigkeit besitzen, damit die Stücke nicht platzen unter dem ungeheuren Drucke, der im Momente der Explosion des Pulvers auf ihre Wände wirkt. Es muß aber auch hart genug sein, um vom Stoße der Kugel, die gewöhnlich vor ihrem Austritte aus der Seele des Stückes mehrmals an die Wände anschlägt, keine tiefen Eindrücke anzunehmen. Endlich muß es schmelzbar sein, weil die großen Stücke nur durch Guß geformt werden können.

In Betreff der Zähigkeit sind Kupfer und Eisen die einzigen Metalle, die sich hiezu eignen; das Eisen ist aber zu schwer schmelzbar und man muß Gußeisen anwenden, dessen Zähigkeit viel geringer ist. Das Kupfer besitzt zwar eine große Zähigkeit, es ist aber zu weich; die Tiefe der Eindrücke wird nach einigen Schüssen so bedeutend, daß dann der Schuß sehr an Sicherheit verliert. Man muß deshalb dem Kupfer andere Metalle zusetzen. Lange Erfahrung hat gezeigt, daß die Legirung des Kupfers mit Zinn diesem Zwecke am besten entspricht. Das Zinn erhöht nun freilich die Härte des Kupfers, aber es vermindert auch seine Zähigkeit, weshalb man den Zusatz von Zinn auf ein solches Verhältniß beschränken muß, wo die Härte schon

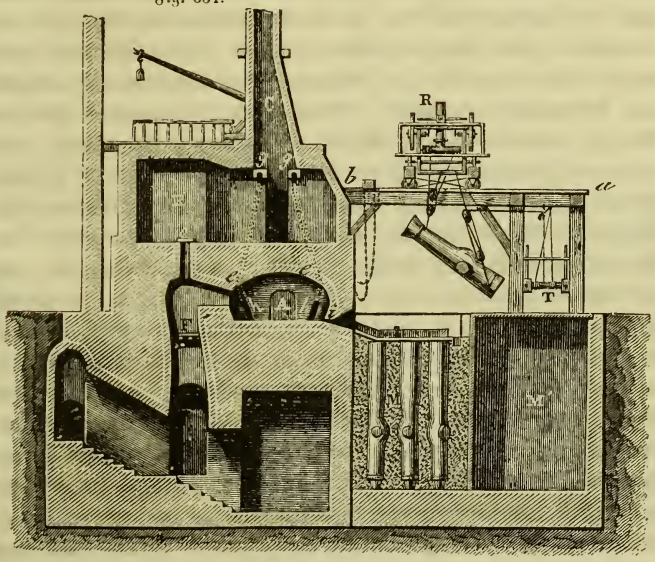
hinreichend gesteigert ist, ohne die erforderliche Zähigkeit aufzuheben. Zahlreiche Versuche, in verschiedenen Ländern zu verschiedenen Zeiten angestellt, haben als das passendste Verhältniß ergeben 11 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer. Für Geschütze von kleinerem Caliber, nämlich unter 8 Pfund, hat sich indessen eine Legirung von 8—9 Th. Zinn und 100 Th. Kupfer als vorzüglicher erwiesen. Man hat dies so zusammengesetzte Kanonengut noch durch verschiedene Zusätze von anderen Metallen, wie Zink, Eisen oder Blei zu verbessern gesucht; jedoch ist man davon abgekommen, weil es zu schwierig ist, solche Legirungen gleichförmig in ihrer Masse und von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Die Anwendung des Gußeisens zu Geschützen ist nicht so alt, als die der Bronze. Da das Gußeisen viel billiger zu stehen kommt als die Bronze, so sind viele Versuche gemacht, diese durch jenes zu ersetzen. Aber das Gußeisen ist sehr spröde. Sollen die Geschütze hinreichende Stärke haben, so muß man sie viel dicker machen, als bronzene Stücke von gleichem Caliber, wodurch sie aber für den Felddienst zu schwer werden. Ihre Anwendung beschränkt sich deshalb auf Standbatterien zur Vertheidigung von Wällen, Küsten, so wie für Kriegsschiffe. Da das Eisen viel weniger Klang hat, als die Bronze, so giebt dies den eisernen Geschützen noch einen Vorzug auf den Schiffen, wo die Artilleristen in den unteren Batterien den furchtbaren Schall bronzener Geschütze nicht würden ertragen können. Zum Gusse eiserner Geschütze darf aber nur das weichste, mit Holzkohlen erblasene Gußeisen verwandt werden. Gewisse Sorten von schwedischem Gußeisen werden zu diesem Zwecke vorzüglich geschätzt.

Die Oefen, worin die Bronze geschmolzen wird, dürfen keine oxydirende Gase enthalten; die atmosphärische Luft muß deshalb, ehe sie eindringt, durch Verbrennung ihres freien Sauerstoffs möglichst vollständig beraubt sein, weil das leicht oxydirbare Zinn sonst aus der Legirung mehr oder weniger ausgeschieden wird und die Zusammensetzung der Bronze beim Gusse unsicher und schwankend sein würde.

Die Fig. 554 und 555 stellen einen Bronze-Schmelzofen dar, wie er in der Kanonengießerei von Toulouse angewandt wird. Der kreisrunde Ofen A mit gedrücktem Gewölbe wird durch den Heerd F geheizt, worauf man mit feingespaltenem Holz feuert, was durch o eingebracht wird. Man häuft auf dem Roste eine

Fig. 554.



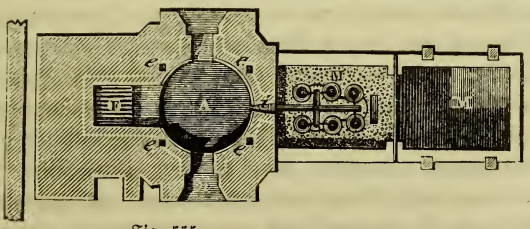


Fig. 555.

starke Lage von Brennmaterial an, so daß die eintretende atmosphärische Luft, bevor sie in den Schmelzraum gelangt, vorher ihres Sauerstoffs vollständig beraubt wird. Der Zug wird durch vier verlängerte Zuglöcher h h hergestellt, die von der

Sohle des Ofens aufsetzen und in die Abzugskanäle eg, eg auslaufen, die in den Schornstein C münden. Die Flamme wird so genöthigt, sich dicht über das auf der Heerdsohle geschmolzene Metall auszubreiten. Neben dem Ofen liegen Gräben M, M', deren Wände durch eine Cementbekleidung gegen alle eindringende Feuchtigkeit geschützt sind. In diesen Gräben stellt man die Formen auf, die durch Umgebung mit Erde in unverrückbar fester Lage gehalten werden. Die Formen selbst werden aus einem innigen Gemenge von Lehm mit Pferdemist und Kuhhaaren angefertigt. Man formt die Formen über ein Modell, was theils aus Gyps, theils aus Lehm besteht, und innen zerstört wird, sobald die Form fertig und durch ein eisernes Gerüst Festigkeit erlangt hat. Ueber dem Schlunde des Geschützes verlängert sich die Form noch ziemlich bedeutend, um den sogenannten Masselzapfen zu fassen, dessen Bedeutung bald zur Sprache kommen wird. Die Formen werden in starker Hitze gebrannt, um sie möglichst vollständig zu trocknen, worauf sie mit dem Hintertheil nach unten in den Graben eingesetzt werden. Zwischen dem Abstichloch i und den Formen werden Rinnen angebracht, durch welche die flüssige Bronze in jede Form geleitet werden kann. Ueber dem Graben liegt eine Eisenbahn ab für den Wagen R, der eine Winde trägt, um die gegossenen Stücke transportiren zu können.

Man hat oft versucht die Formen aus Sand, statt aus obigem Gemenge anzufertigen, da sich die Sandformerei beim Gußeisen und bei andern Metallen so zweckmäßig erweist; dies hat indessen zu schlechten Resultaten geführt. Die Wände fallen bei den Sandformen zu dicht aus und zu undurchdringlich für die Gase. Da sich nun unmittelbar nach dem Gusse der Bronze viele Gasblasen entwickeln, so ist es von Wichtigkeit, daß diese Blasen durch die Wände der Lehmformen entweichen können, weil sie sonst den starken Druck der hohen Säule von geschmolzenem Metall überwinden müßten, um nach oben zu entweichen; in den Sandformen bringen diese Blasen nun, da sie die Wände nicht durchdringen können, ein fortwährendes Aufwallen der Metallmasse hervor und geben so Anlaß zum Blasigwerden der

Masse, so wie zu einer Ausscheidung von reinem Zinn oder von einer zinnreicheren Legirung aus der Bronze vermittelst der Saigerung.

Der Ofen wird meistens mit alter Bronze beschickt, vorzüglich mit alten schadhaften Kanonen, mit den Masselzapfen vom früheren Guß, Bronzedrehspänen, mit etwas frischem Metall, Kupfer und Zinn, und mit dem Weißmetall, den sehr zinnreichen Legirungen, die sich durch Saigerung in den Formen absetzen. Die Zusammensetzung aller hiezu verwandter Legirungen wird vorher genau bestimmt und danach berechnet und zugesetzt, daß aus dem Ganzen eine Legirung entsteht, die auf 100 Th. Kupfer 13—14 Th. Zinn enthält. Bei diesen Verhältnissen erhält man in den gegossenen Stücken ein Verhältniß von nahezu 11 Th. Zinn auf 100 Th. Kupfer, weil man nicht ganz hindern kann, daß sich ein Theil Zinn im Ofen durch Oxydation und ein anderer in den Formen durch Saigerung abscheidet.

Die alten Kanonen, die umgegossen werden sollen, und die Masselzapfen werden auf die Sohle des Ofens gebracht in die Nähe der Feuerbrücke, wo die Hitze am höchsten steigt; dann kommt das Kupfer, was sehr rein sein muß, in Barren hinzu, sowie die Bronzespähne. Das Weißmetall und das Zinn setzt man erst zu, wenn alles im Ofen flüssig ist. Während 3—4 Stunden giebt man nur schwaches Feuer; hiebei beginnt das Absaigern der zinnreichen Legirungen. Nach 6—7 Stunden ist fast alles geschmolzen und die Flamme dringt aus allen Oeffnungen hervor. Die Masse wird nun zum ersten Male mit recht trocknen hölzernen Stangen kräftig durchgerührt, wobei die noch ungeschmolzenen Stücke nach der Feuerbrücke zu geschoben werden. Jetzt wird noch das Zinn und das Weißmetall zugesetzt und zwar in Blöcken auf verschiedenen Stellen des Ofens vertheilt. Durch nochmaliges kräftiges Umrühren mit der Holzstange sucht man nun alles gleichförmig zu mengen; die auf dem Metall schwimmenden Schlacken werden von Zeit zu Zeit abgeschäumt. Dann schließt man die Thüren und verstärkt das Feuer, damit das Metall gehörig flüssig wird. Nach

dem dritten Umrühren und nochmaligem Abschäumen wird abgestochen und das flüssige Metall nach einander in alle Formen geleitet.

Ein paar Minuten nach dem Gusse zeigt sich eine merkwürdige Erscheinung: im oberen Theile der Form tritt ein Aufwallen ein, was um so länger anhält, je beträchtlicher und je heißer das Gußstück ist. Ein Theil der Bronze erhebt sich aus der Masse in Form eines Hutpilzes: dies ist eine viel zinnreichere Legirung als das Gußmetall; sie enthält 20—22% Zinn. Es tritt also während des Erkaltens eine theilweise Absaigerung ein, wodurch die Abscheidung einer leichtflüssigeren und zinnreicheren Legirung bedingt wird. Das Stück selbst bietet ebenfalls keine gleichförmige Zusammensetzung dar, sondern der Zinngehalt nimmt darin vom Stoß an gegen das obere Ende des Masselzapfens zu ab. Der Masselzapfen dient nicht blos dazu einen beträchtlichen hydrostatischen Druck auf die unteren Schichten des Stückes auszuüben, sondern auch um das nöthige Metall zur Nachfüllung zu liefern, theils wegen des Schwindens des Metalles beim Erkalten, theils wegen des Verlustes durch die Absaigerung.

Zwölf Stunden nach dem Gusse wird die Erde abgeräumt, worin die Form liegt, um die Abkühlung zu beschleunigen. Nach 48 Stunden nimmt man die Formen heraus und zerschlägt sie, worauf die Gußstücke in die Dreh- und Bohr-Werkstätte transportirt werden.

Wenn das Stück außen abgedreht und das Bohren bis auf eine gewisse Tiefe fortgesetzt ist, so wird das Stück untersucht, ob es nicht Fehler zeigt, die es unbrauchbar machen und fast alle nur durch eine Absaigerung des Zinns oder sehr leichtflüssiger Legirungen veranlaßt werden. Diese Fehler bestehen entweder in Blasen, Höhlungen mit glatten Wänden durch eingeschlossene Gasblasen veranlaßt, oder in Kammern, Höhlungen mit runzlichen Wänden, die von einer unregelmäßigen Lagerung der Stoffe oder von schlechter Legirung herrühren, oder in Aschenflecken, durch Unreinigkeiten, die im Metall geblieben oder von den Wänden hinzugekommen sind, gebildet, oder in

Zinnflecken, die aus kleinen sehr harten Massen einer Legirung mit 20—25% Zinn bestehen, welche nicht bis in den Massel-zapfen empor steigen konnten, oder endlich in Längs- oder Quer-Streifen, die oft das Stück in seiner ganzen Dicke durch-ziehen; sie rühren ebenfalls von einer Abscheidung von Zinn her.

Wenn sich das Stück bei dieser ersten Untersuchung als annehmbar erweist, so wird es fertig gebohrt und gedreht. Man unterwirft es dann einer neuen Untersuchung und verschiedenen vorgeschriebenen Proben.

Verzinnung von Kupfer und Messing.

§ 1081. Da Küchengeschirre von Kupfer und von Messing wegen der leichten Oxydation des Kupfers bei gleichzeitiger Be-rührung desselben mit Luft und sauren Substanzen und wegen der so entstehenden giftigen Kupfersalze sehr gefährlich für die Gesundheit sind, so sucht man diesem Uebelstande dadurch vor-zubeugen, daß man diese Geschirre innen mit einem Ueberzuge von Zinn versieht, wodurch das Kupfer vor der Berührung mit jenen Stoffen, Säuren und Luft, geschützt wird. Soll Kupfer- oder Messing-Geschirr verzinnt werden, so müssen sie zuerst mit Salmiak gereinigt werden, worauf man mit einem Knäuel von Leinen oder Werg geschmolzenes Zinn über die zu verzinnende gehörig erhitzte Fläche ausbreitet. Das Zinn legt sich so fest an das Kupfer an, daß letzteres völlig ver-deckt wird.

Die Stecknadeln werden aus Messingdraht fabricirt; um sie weiß zu machen, werden sie mit einer sehr dünnen Lage von Zinn überzogen; diese Verzinnung geschieht auf nassem Wege. Die Messingnadeln werden zuerst durch Kochen in einer Auflösung von Weinstein abgebeitzt. Man bringt sie dann in eine kupferne Pfanne mit einer Auflösung von Weinstein und Zinn. Darauf läßt man die Flüssigkeit eine Stunde sieden. Das Zinn löst sich dabei unter Entwickelung von Wasserstoff-gas im Weinstein auf; das gelöste Zinn wird auf das Messing der Nadeln niedergeschlagen, so daß dieses ganz mit einer sehr

dünnen Haut von Zinn überzogen wird, die das innere Metall vollständig verbirgt.

Analyse von Messing und Bronze.

§ 1082. Wir haben gesehn (§ 1078), daß das Messing im Wesentlichen aus Kupfer und Zink besteht, daß man ihm aber gewöhnlich etwas Zinn und Blei zusetzt, um das Metall leichter bearbeiten zu können. Die Bronze der Kanonen enthält nur Kupfer und Zinn; die zu Schmucksachen und Medaillen angewendete enthält aber auch Zink und oft Blei. Wir wollen also diesen Fall als den allgemeinsten näher betrachten, nämlich die Analyse einer Legirung von Kupfer, Zink, Zinn und Blei:

Man übergießt das Metall mit reiner Salpetersäure; außer dem Zinn werden alle Metalle gelöst; dieses bleibt aber unlöslich als Metazinnsäure zurück, die nach dem Auswaschen geglüht und gewogen wird, um daraus den Zinngehalt der Legirung zu berechnen.

Die filtrirte Lösung der übrigen Metalle wird unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Nachdem die Salpetersäure der Salze, sowie die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, nimmt man den Rückstand in Wasser auf. Das unlöslich zurückbleibende schwefelsaure Bleioxyd wird abfiltrirt, schwach geglüht, und der Bleigehalt daraus berechnet.

Man übersättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas. Das Kupfer wird vollständig als Schwefelkupfer gefällt; das Zink bleibt in der Lösung, weil die Lösung sauer ist. Das Schwefelkupfer wird dann weiter nach § 1059 behandelt, und das Kupfer entweder als Oxyd gefällt und gewogen oder mit einer titrirten Lösung von Schwefelnatrium bestimmt.

Die durch Schwefelwasserstoff gefällte Lösung wird nach Abscheidung des Kupfers zum Sieden erhitzt, um jenes Gas völlig auszutreiben, worauf man mit kohlensaurem Natrom fällt. Das basisch kohlensaure Zinkoxyd wird nach völligem Auswaschen geglüht und als Oxyd gewogen. Bei sehr genauen Analysen muß man aber die vom Zink-Niederschlage abfiltrirte

von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit Schwefelſäure verſetzt. Es iſt in Waſſer ſehr wenig löslich; es fordert 500 Th. kaltes und 300 Th. kochendes Waſſer zur Löſung. Auch wenn Queckſilber in bedeutendem Ueberſchuſſe mit concentrirter Schwefelſäure erhitzt wird, entſteht dies Salz; dabei iſt jedoch die Bildung von ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd, $HgO.SO^3$, nicht zu vermeiden.

Kohlenſaures Queckſilberoxydul.

§ 1089. Wenn man eine Löſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit kohlenſaurem Natron fällt, ſo entſteht ein körniger weißer Niederſchlag, $Hg^2O.CO^2$.

Queckſilberoxydſalze.

§ 1090. Die neutralen Queckſilberoxydſalze ſind farblos, wenn die Säure farblos iſt; die baſiſchen Salze ſind aber gelb gefärbt. In Löſungen verhalten ſie ſich folgender Maßen:

Kali und Natron fällen daraus gelbes Oxyd. Ammoniak giebt weiße Niederſchläge, die Amid, NH^2 oder Ammoniak enthalten.

Kohlenſaures Kali giebt einen rothen Niederſchlag, der ſich nicht im Ueberſchuſſe des Alkali's auflöſt. Kohlenſaures Ammoniak giebt einen weißen Niederſchlag.

Phosphorſaure und arſenikſaure Alkalien geben weiße, in Säuren leicht lösliche Niederſchläge.

Schwefelwaſſerſtoff giebt anfangs einen weißen Niederſchlag, der Schwefelqueckſilber nebſt den Beſtandtheilen des Queckſilberſalzes enthält; wenn mehr Schwefelwaſſerſtoff hinzukommt, ſo entſteht ein orangerother Niederſchlag. Kommt aber endlich Schwefelwaſſerſtoff im Ueberſchuß hinzu und digerirt man den Niederſchlag damit, ſo wird er ſchwarz und enthält dann nur Schwefelqueckſilber HgS. Die alkaliſchen Sulfhydrate geben anfangs auch den weißen oder den orangerothen Niederſchlag, der erſt bei Ueberſchuß des Reagens völlig in ſchwarzes Schwefelqueckſilber verwandelt wird.

Kaliumeiſencyanür bringt einen weißen Niederſchlag hervor, der ſich aber an der Luft allmählig bläut, indem ſich Queckſilbercyanid auflöſt und Berlinerblau ausſcheidet.

Jodkalium giebt einen ſchön rothen Niederſchlag, der ſich in überſchüſſigem Jodkalium, wie auch in überſchüſſiger Löſung des Queckſilberoxydſalzes wieder auflöſt. In beiden Fällen entſtehen leicht lösliche Doppelſalze.

Chlorwaſſerſtoff oder Chlormetalle bringen in den Löſungen der Queckſilberoxydſalze keinen Niederſchlag hervor, wenn dieſe nicht ſehr concentrirt ſind. Dieſer Charakter unterſcheidet ſie ſehr ſcharf von den Oxydulſalzen, welche in dieſem Falle, wenn ſie auch noch ſo verdünnt ſind, weißes unlösliches Queckſilberchlorür liefern. Wenn eine Löſung ein Queckſilberoxydſalz und zugleich ein Queckſilberoxydulſalz enthält, ſo giebt ſich letzteres bei Zuſatz von Salzſäure durch den weißen Niederſchlag zu erkennen; nachdem dieſer Niederſchlag abfiltrirt und ſo alles Queckſilberoxydul abgeſchieden iſt, prüft man die Löſung mit Kali, ob dadurch gelbes Queckſilberoxyd oder mit Jodkalium, ob dadurch rothes Queckſilberjodid gefällt wird.

Salpeterſaures Queckſilberoxyd.

§ 1091. Man erhält ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, wenn man Queckſilber in Salpeterſäure auflöſt und ſo lange mit Salpeterſäure kocht, bis ſich keine orangerothen Dämpfe mehr entwickeln. Das neutrale Salz kann wohl als in der Löſung exiſtirend angenommen werden; wird dieſe aber verdampft, ſo kryſtalliſirt beim Erkalten baſiſch ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, $2HgO.NO^5+2HO$. Auch durch Alkohol wird aus jener Löſung kein neutrales, ſondern das zweibaſiſche Salz gefällt. Wird aber die Löſung mit überſchüſſiger Säure bis zur Syrupsdicke eingedampft, ſo ſetzt ſie kryſtalliſirtes neutrales Salz ab, wenn man ſie einige Zeit in eine Kältemiſchung ſtellt. Wird jenes zweibaſiſche Salz mit viel Waſſer behandelt, ſo zerfällt es in eine ſaure Löſung und in weißes Pulver $3HgO.NO^5+HO$. Dieſe Verbindung iſt merkwürdig wegen ihrer Beſtändigkeit, da

ſie weder von Salpeterſäure, noch von Schwefelſäure, leicht angegriffen wird. Durch längeres Sieden mit Waſſer wird ihm noch immer mehr Säure entzogen. Eine Löſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd giebt beim Kochen mit metalliſchem Queckſilber ſalpeterſaures Queckſilberoxydul.

Schwefelſaures Queckſilberoxyd.

§ 1092. Wird Queckſilber mit überſchüſſiger concentrirter Schwefelſäure erhitzt, ſo bildet ſich ſchwefelſaures Queckſilberoxyd in Form eines weißen kryſtalliniſchen Pulvers. Die Erhitzung muß aber fortgeſetzt werden, bis ſich reichliche Dämpfe von Schwefelſäure entwickeln, weil ſonſt Oxydulſalz dem Oxydſalze beigemengt bleibt. In chemiſchen Fabriken wird dies Salz oft dargeſtellt behufs der Bereitung von Queckſilberchlorid. Man erhitzt dann in einer Glasretorte 1 Th. Queckſilber mit 1 Th. oder etwas mehr concentrirter Schwefelſäure. Wenn dann kein Queckſilber mehr ſichtbar iſt, wird die Maſſe im Sandbade völlig eingetrocknet. Dies Salz iſt dann waſſerfrei. Mit viel Waſſer übergoſſen liefert es ein baſiſches gelbes Salz $3HgO.SO^3$, welches in der Medicin den Namen Turpethum minerale führt; aus der Auflöſung kryſtalliſirt beim Verdampfen ein ſehr ſaures Salz. Durch längeres Kochen mit Waſſer wird ihm ſtets mehr Säure entzogen, bis endlich nur Queckſilberoxyd zurückbleibt.

Chromſaures Queckſilberoxyd.

§ 1093. Wenn man ſalpeterſaures Queckſilberoxyd in eine Auflöſung von ſaurem chromſauren Kali gießt, oder wenn man gelbes Queckſilberoxyd mit dem ſauren chromſauren Kali kocht, ſo entſteht ein ziegelrother Niederſchlag, $3HgO.CrO^3$. Läßt man aber die rothe Modification des Queckſilberoxydes lange mit dem ſauren chromſauren Kali kochen, ſo erhält das Salz $4HgO.CrO^3$.

Kohlensaures Queckſilberoxyd.

§ 1094. Wird eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd tropfenweiſe in eine ſtark überſchüſſige Löſung von neutralem kohlenſauren Kali getröpfelt, ſo entſteht ein ocherbrauner Niederſchlag von kohlenſaurem Queckſilberoxyd, $4HgO.CO^2$. Nimmt man, ſtatt des einfach kohlenſauren Kali, doppelt kohlenſaures Kali, ſo entſpricht der braune Niederſchlag der Formel $3HgO.CO^2$. Die Niederſchläge, welche man erhält, wenn kohlenſaure Alkalien in eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd gegoſſen werden, ſind von ſehr complicirter Zuſammenſetzung, weil ſich anfangs baſiſche Queckſilberſalze niederſchlagen.

Knallſaures Queckſilberoxyd.

§ 1095. Das Queckſilberoxyd bildet mit der Knallſäure, C^2NO oder CyO, ein furchtbar heftig explodirendes Salz, deſſen Säure dieſelbe procentiſche Zuſammenſetzung hat, wie die Cyanſäure. Dieſes Salz dient zur Bereitung der Zündhütchen. Man erhält das knallſaure Queckſilberoxyd bei der Einwirkung von Alkohol auf ſaures ſalpeterſaures Queckſilberoxyd. Man löſt 1 Th. Queckſilber in 12 Th. Salpeterſäure von 35—40° Baumé, und ſetzt dieſer Löſung nach und nach 11 Th. Alkohol von 86% zu. Das Ganze wird erwärmt, wo dann unter heftiger Entwickelung braunrother Dämpfe eine lebhafte Einwirkung Statt findet. Beim Erkalten ſcheiden ſich gelblich weiße kleine Kryſtalle ab. Gewöhnlich wird dieſe Arbeit in großen Glasretorten ausgeführt, die mit guten Kühlapparaten verſehen ſind, um die entwickelten Dämpfe möglichſt gut zu verdichten. Das Deſtillat kann bei der nächſten Arbeit einen Theil des Alkohols erſetzen.

Das knallſaure Queckſilberoxyd gehört unter allen bekannten Körpern zu denen, die mit der größten Heftigkeit explodiren; man muß es deßhalb mit größter Vorſicht handhaben, vorzüglich wenn es trocken iſt. Es detonirt, wenn es mit einem harten Körper geſtoßen oder gerieben wird. Es löſt ſich in

ſiedendem Waſſer, aber beim Erkalten kryſtalliſirt die größte Menge wieder aus der Löſung.

Es wird zu den Zündhütchen nach dem eben angegebenen Verfahren bereitet; nach dem Abwaſchen mit kaltem Waſſer und dem Abtropfen, bis es nur noch 20% Waſſer enthält, wird es mit $^4/_{10}$ ſeines Gewichts Salpeter gemiſcht; man reibt beide Salze feucht auf einer Marmorplatte mit einem Reibholz aus Guajakholz genau unter einander. Es wird dann etwas von dieſem Teige in jede Kupferkapſel gebracht nnd trocknen gelaſſen. Oft wird dieſe Zündmaſſe noch mit einem Firniß überzogen, um ſie vor dem Einfluß der Feuchtigkeit zu ſchützen.

Amid-Queckſilberoxyd.

§ 1096. Wird Queckſilberoxyd, HgO, mit geſättigtem wäſſrigen kohlenſäurefreien Ammoniak in großem Ueberſchuſſe übergoſſen, ſo erhält man ein gelbes Pulver, was raſch gewaſchen und unter einer Glocke neben etwas gebranntem Kalk getrocknet werden muß. Seine Zuſammenſetzung entſpricht zwar der Formel: $4HgO.NH^3+2HO$; aber als richtiger iſt dafür die Formel: $3HgO.HgNH^2+3HO$ zu betrachten; wonach der Körper kein Ammoniak, NH^3, ſondern Amid NH^2 enthält. Bei der Darſtellung muß der Luftzutritt völlig abgehalten werden, weil die Verbindung ſonſt Kohlenſäure aus der Luft anziehen würde. Die Flaſche, worin ſich das Queckſilberoxyd befindet, muß deshalb ganz mit Ammoniak angefüllt und darauf gut verſchloſſen werden. Mit dem gelben Queckſilberoxyde geht dieſe Bildung raſcher von Statten, als mit dem rothen; man läßt es mehrere Tage unter öfteren Umſchütteln auf einander einwirken. Bei langem Verweilen unter der Luftpumpe verliert dieſer Körper allmählig ſein Waſſer; wenn ſich dann ſein Gewicht conſtant zeigt, ſo hat er die Formel $3HgO.HgNH^2$. Das Austrocknen kann bei 130° ſehr raſch ohne Zerſetzung geſchehen.

Das Hydrat des Amid-Queckſilberoxydes iſt unlöslich in Waſſer und Alkohol. Kalte Kalilöſung iſt faſt ohne Wirkung auf daſſelbe; beim Kochen entwickelt es damit Ammoniak; aber

erst nach lang dauerndem Kochen ist diese Zersetzung vollendet. Nach der Entwässerung ist die Verbindung noch beständiger als vorher, denn Kali wirkt nun erst zersetzend darauf ein, wenn es damit geschmolzen wird. Dies Oxyd besitzt alle Charaktere einer kräftigen Basis; es verbindet sich mit Säuren zu wahren Salzen. Es zieht fast ebenso begierig Kohlensäure aus der Luft an, als Kalk oder Baryt; das kohlensaure Salz wird bei 100° nicht zersetzt. Dies Oxyd treibt das Ammoniak ebenso kräftig aus seinen Salzen aus, wie Kalk und Baryt. In seinen Salzen entspricht 1 Aeq. dieser Basis, welche 1 Aeq. Säure sättigt, der Formel $3HgO.HgNH^2$. Man kennt von diesem merkwürdigen Körper jetzt folgende Verbindungen:

Oxyd-Trihydrat	$3HgO.HgNH^2+3HO$,
Oxyd-Hydrat	$3HgO.HgNH^2+HO$,
Oxyd, wasserfrei	$3HgO.HgNH^2$,
Schwefelsaures Oxyd . . .	$(3HgO.HgNH^2).SO^3$,
Kohlensaures wasserhaltiges Oxyd	$(3HgO.HgNH^2).CO^2+HO$,
Kohlensaures Oxyd bei 135° getrocknet	$(3HgO.HgNH^2).CO^2$,
Oxalsaures Oxyd	$(3HgO.HgNH^2).C^2O^3$,
Salpetersaures Oxyd	$(3HgO.HgNH^2).NO^5+HO$,
Bromsaures Oxyd	$(2HgO.HgNH^2).BrO^5$,

Auf ganz analogem Wege, wie man aus andern Oxyden die entsprechenden Haloidverbindungen erhält, giebt auch dies Amid-Quecksilberoxyd die folgenden Verbindungen:

Chlorür	$(3HgO.HgCl).HgNH^2$,
Ein anderes Chlorür . .	$3HgCl.HgNH^2$
Jodür	$(2HgO.HgJ).HgNH^2$.

Schwefelsaures Amid-Quecksilberoxyd.

§ 1097. Wenn man schwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgO.SO^3$, in kleinen Portionen in Aetzammoniak einträgt, so löst es sich darin in großer Menge auf; verdünnt man aber die Lösung

mit viel Waſſer, ſo entſteht ein reichlicher weißer Niederſchlag (früher Turpethum ammoniacale genannt) ($3HgO.HgNH_2$). SO^3, der ſich als ſchwefelſaures Amid-Queckſilberoxyd betrachten läßt. Jedoch ſcheint dieſer Körper hiebei nicht ſtets von conſtanter Zuſammenſetzung erhalten zu werden.

Kohlenſaures Amid-Queckſilberoxyd.

§ 1098. Dies Salz entſteht durch direkte Verbindung, wenn Amid-Queckſilberoxyd in Waſſer ſuspendirt und mit Kohlenſäure in Berührung geſetzt wird. Es iſt ein waſſerhelles gelbes unlösliches Salz, was bei 140° ſein Waſſer verliert.

Oxalſaures Amid-Queckſilberoxyd.

§ 1099. Um dies Salz zu erhalten, läßt man oxalſaures Queckſilberoxyd durch doppelte Zerſetzung erhalten, mit Aetzammoniak im Ueberſchuß digeriren. Es bildet ein weißes körniges Pulver, was beim Erwärmen explodirt.

Verbindungen des Queckſilbers mit Schwefel.

§ 1100. Schwefelwaſſerſtoff fällt aus der Auflöſung eines Queckſilberoxydulſalzes einen ſchwarzen Niederſchlag von Halbſchwefelqueckſilber, Hg^2S, welches dem Oxydul Hg^2O entſpricht; beim Erwärmen zerſetzt ſich dieſer Niederſchlag aber ſehr raſch, ſelbſt unter Waſſer, in metalliſches Queckſilber und Schwefelqueckſilber HgS.

Wird Schwefelwaſſerſtoffgas durch die Auflöſung eines Queckſilberoxydſalzes geleitet, ſo entſteht anfangs ein weißer Niederſchlag, der eine Verbindung von Schwefelqueckſilber, HgS, mit dem in Löſung befindlichen Salze iſt. So liefert ſchwefelſaures Queckſilberoxyd, $HgO.SO^3$, eine Verbindung: $HgO.SO^3 + 2HgS$; ſalpeterſaures Queckſilberoxyd, $HgO.NO^5$, giebt einen Niederſchlag: $HgO.NO^5 + 2HgS$; Queckſilberchlorid, $HgCl$, giebt die Verbindung $HgCl + 2HgS$. Sättigt man aber die Flüſſigkeit vollſtändig mit Schwefelwaſſerſtoffgas, ſo werden dieſe Ver-

bindungen vollständig zersetzt und der schwarze Niederschlag ist dann reines Schwefelquecksilber HgS. Wird dieser Niederschlag in einer Retorte erhitzt, so sublimirt er unzersetzt vollständig; der so erhaltene Körper zeigt ein strahlig krystallinisches Gefüge; er giebt ein rothes Pulver, hat dieselbe Zusammensetzung wie der schwarze Niederschlag, und ist der bekannte Zinnober. Denselben Körper erhält man, wenn man Quecksilber und Schwefel längere Zeit zusammenreibt; es bildet sich ein schwarzes Pulver, früher Aethiops mineralis genannt. Um das Schwefelquecksilber zu bereiten, reibt man 6 Th. Quecksilber und 1 Th. Schwefel innig zusammen, durch Sublimation des Pulvers erhält man Zinnober. Dies Schwefelquecksilber kommt auch natürlich vor, meistens in derben dunkelrothen Massen, seltener in dunkelrothen glänzenden Krystallen, deren Grundform ein Rhomboëder von 71° ist. Der Zinnober ist das hauptsächlichste Quecksilbererz.

Bei dem gewöhnlichen Drucke einer Atmosphäre verflüchtigt sich der Zinnober, ohne vorher zum Flusse zu kommen; sein gelbbrauner Dampf hat eine Dichtigkeit von 5,4. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Dichtigkeit des Zinnobers 8,1.

Das Schwefelquecksilber, HgS, von vorzüglich schön rother Farbe, wird unter dem Namen Vermillon in der Aquarell- und Oel-Malerei angewandt. Der schönste Vermillon wird durch Einwirkung alkalischer Polysulfurete auf Schwefelquecksilber erhalten. Man reibt 2—3 Stunden lang 300 Th. Quecksilber und 114 Th. Schwefel zusammen, fügt dann 75 Th. Kalihydrat und 400 Th. Wasser hinzu. Man hält das Ganze in einer Temperatur von etwa 45° und rührt von Zeit zu Zeit um; das schwarze Pulver wird dabei rasch roth. Sobald es die gehörige Nüance angenommen hat, wäscht man es rasch mit warmen Wasser aus. Bei noch längerer Dauer der Einwirkung würde die Masse von Neuem braun werden. Man erhält auch einen schönen Vermillon, wenn man gewöhnlichen Zinnober, der zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben ist, bei 50° längere Zeit mit einer Auflösung von Schwefelkalium digerirt. Die Farbenveränderung des schwarzen Schwefelqueck-

silbers in Berührung mit Schwefelkalium oder Schwefelammonium ist bis jetzt noch nicht genügend erklärt.

Auf den Quecksilberhütten wird der Zinnober im Großen dargestellt. Zu Idria in Krain bringt man 100 Th. Quecksilber mit 18 Th. Schwefelpulver in kleine hölzerne Tonnen, die man 3—4 Stunden lang um ihre horizontale Achse laufen läßt; das schwarze Schwefelquecksilber wird dann in gußeisernen Gefäßen sublimirt, die mit irdenen Deckeln verschlossen sind, an denen sich der Zinnober verdichtet.

Durch Rösten an der Luft wird das Schwefelquecksilber leicht zersetzt; es entwickelt sich schweflige Säure und metallisches Quecksilberoxyd destillirt über; auch von Wasserstoff, Kohle und vielen Metallen wird es leicht zersetzt. Nicht oxydirende Säuren greifen ihn nur sehr schwierig an; concentrirte Salpetersäure und vorzüglich Königswasser wirken aber stark darauf ein.

Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor.

§ 1101. Man kennt zwei Verbindungen des Quecksilbers mit Chlor:

Das Quecksilberchlorür, Hg^2Cl oder Calomel,

Das Quecksilberchlorid, $HgCl$ oder Sublimat.

Das Quecksilberchlorür, Hg^2Cl, häufig Calomel genannt, erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer verdünnten Auflösung von Kochsalz, wobei man die Lösung des ersteren in die des letzteren gießt; das Quecksilberchlorür wird als ein weißes Pulver gefällt. Auch durch Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Quecksilberchlorid, $HgCl$, kann das Chlorür erhalten werden. Man mengt dann 4 Th. Sublimat und 3 Th. Quecksilber genau unter einander; um hiebei das Stäuben zu vermeiden, benetzt man das Gemenge mit Alkohol. Dies innig gemischte Pulver wird dann im Sandbade in einem großen Kolben sublimirt. Der Calomel verdichtet sich als Sublimat an den oberen Wänden des Kolbens. Da das Chlorür bei dieser Bereitungsweise leicht Chlorid enthalten kann, so muß man das feingepulverte Chlorür

mit ſiedendem Waſſer auswaſchen, bis das Waſchwaſſer nicht mehr von Kali und Schwefelwaſſerſtoff gefällt wird. In chemiſchen Fabriken ſtellt man Calomel auf die Weiſe dar, daß man ſchwefelſaures Queckſilberoxydul, $Hg^2O.SO^3$, und Chlornatrium mit einander erhitzt. Da aber die Bereitung dieſes Salzes mit einigen Schwierigkeiten verknüpft iſt, ſo erſetzt man dies Salz durch ein Gemenge von ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd, $HgO.SO^3$, und von metalliſchem Queckſilber. Man nimmt 16 Th. Queckſilber; die eine Hälfte deſſelben wird in ſchwefelſaures Oxyd (§ 1092) verwandelt und mit der andern Hälfte Queckſilber innig gemengt. Dazu reibt man noch 3 Th. Chlornatrium und ſublimirt das Ganze. Für den pharmaceutiſchen Gebrauch muß der Calomel ſehr fein gepulvert ſein. Man erhält ihn gleich als feinſtes unfühlbares Pulver, wenn die Sublimation in einem Gefäße vorgenommen wird, deſſen weiter und kurzer Hals in eine geräumige Vorlage mündet, worin ſich das Chlorür ſchon verdichtet, ehe ſein Dampf die Wände berührt. Als Vorlage dient hier gewöhnlich ein irdener Waſſerbehälter. Der ſo erhaltene Calomel muß mit ſiedendem Waſſer gewaſchen werden, bis das letzte Waſchwaſſer weder durch Kali noch durch Schwefelwaſſerſtoff mehr getrübt wird.

Bei der Sublimation von großen Maſſen von Calomel erhält man oft ſchöne durchſichtige Kryſtalle, nämlich quadratiſche Prismen mit oktaedriſcher Zuſpitzung. Dieſe Kryſtalle, welche ſich durch ihr bedeutendes Refractions- und Disperſionsvermögen auszeichnen, gehören dem zweiten Kryſtallſyſteme an. Vom Lichte wird das Chlorür langſam zerſetzt; es färbt ſich grau; unter Entweichen von Chlorgas wird Queckſilber metalliſch ausgeſchieden. Die Dichtigkeit dieſes Körpers iſt 6,5. Bei gewöhnlichem Atmoſphärendruck fällt ſein Schmelzpunkt faſt ganz mit dem zuſammen, bei dem er ſich verflüchtigt. Seine Dampfdichte iſt 8,2. Das gasförmige Chlorür enthält alſo:

1 Vol. Queckſilberdampf	6,976
½ „ Chlor	1,220
1 Vol. Queckſilberchlorürdampf	8,196

Das Queckſilberchlorür iſt in Waſſer äußerſt wenig löslich, denn eine Auflöſung von 1 Th. Chlorwaſſerſtoff in 250,000 Th. Waſſer trübt ſich noch ſehr deutlich mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul.

Chlorwaſſerſtoffſäure löſt es nach langem Kochen unter Abſcheidung von metalliſchem Queckſilber als Chlorid, HgCl, auf. Concentrirte Salpeterſäure giebt mit Calomel raſch Chlorid und ſalpeterſaures Oxyd. Königswaſſer und Chlorwaſſer löſen es ſchnell als Sublimat auf. Queckſilberchlorür abſorbirt trocknes Ammoniakgas und giebt damit eine ſchwarze Verbindung $Hg^2Cl + NH^3$. Mit wäſſrigem Ammoniak behandelt, giebt es ein graues Pulver $Hg^2Cl.HgNH^2$.

In der Medicin findet der Calomel vielfache Anwendung.

Queckſilberchlorid, HgCl.

§ 1102. Queckſilberchlorid oder ätzender Sublimat, HgCl, entſteht, wenn Queckſilber in Königswaſſer gelöſt wird, worin überſchüſſige Chlorwaſſerſtoffſäure enthalten iſt; nach dem Verdampfen der überſchüſſigen Säure nimmt man die Maſſe in ſiedendem Waſſer auf, wo ſich dann beim Erkalten das meiſte Chlorid in farbloſen Kryſtallnadeln abſetzt. Im Großen ſtellt man es gewöhnlich auf die Weiſe dar, daß man ein Gemenge von ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd mit Chlornatrium in einem Sublimationsgefäße auf dem Sandbade erhitzt. Das Queckſilberchlorid, was ſich hiebei bildet und gasförmig erhebt, legt ſich an die oberen Wände des Kolbens an. Wegen der Giftigkeit der Dämpfe muß dieſe Arbeit unter einem ſehr gut ziehenden Rauchfange ausgeführt werden. Das ſchwefelſaure Queckſilberoxyd enthält oft etwas Oxydulſalz beigemengt, was dann beim Erhitzen mit Chlornatrium Queckſilberchlorür liefert. Um dieſen Uebelſtand zu vermeiden, ſetzt man dem Gemenge gewöhnlich etwas Manganſuperoxyd zu. Der Sublimat ſchmilzt bei bedeutend niedrigerer Temperatur, als zu ſeiner Sublimation nöthig iſt; man benutzt dieſen Umſtand, um dem ſublimirten Produkte mehr Feſtigkeit zu geben. Zu dieſem Zwecke verſtärkt man das Feuer gegen das Ende der Arbeit, der halbgeſchmolzene

Sublimat zeigt sich nach dem Erkalten viel fester und dichter als sonst.

Nach dem Abkühlen zerschlägt man die gläsernen Destillationsgefäße und nimmt den Kuchen von Queckſilberchlorid heraus.

Es bildet farblose Massen, von 6,5 Dichtigkeit; es schmilzt bei 265° und siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 295°. Sein Dampf ist farblos; er hat eine Dichtigkeit von 9,42. Der Queckſilberchlorid-Dampf enthält also:

1 Vol. Queckſilberdampf	6,976
1 „ Chlor	2,440
1 Vol. Queckſilberchlorid-Dampf . .	9,416

Das Chlorid fordert zu seiner Lösung 16 Th. kaltes und 3 Th. siedendes Wasser; die Curve seiner Löslichkeit ist auf der Tafel Bd. I, S. 456 mit aufgeführt. Alkohol löst den Sublimat noch reichlicher auf als Wasser, 1 Th. Salz löst sich in 2⅓ Th. kaltem absoluten und 1⅙ Th. siedendem Alkohol; von kaltem Aether werden 3 Th. zur Lösung erfordert.

Das Queckſilberchlorid löst sich in großer Menge in Chlorwasserstoffsäure, vorzüglich beim Erwärmen, so daß die Lösung beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Der ätzende Sublimat wird bei chemischen Arbeiten häufig zur Darstellung von Chlorverbindungen angewandt; so sahen wir (§ 943), daß bei der Destillation von 5 Th. Sublimat mit 1 Th. Zinnfeile Zinnchlorid erhalten wird. Viele Substanzen entziehen ihm die Hälfte seines Chlors schon auf nassem Wege, so daß sich Chlorür bildet; bei Mitwirkung des Sonnenlichts geht diese Zersetzung noch rascher von Statten.

Das Queckſilberchlorid wird in der Medicin vorzüglich gegen syphilitische Krankheiten angewandt; da es ein heftiges Gift ist, so erfordert seine Anwendung überall die größte Vorsicht. Man bedient sich desselben vortheilhaft, um Holz gegen Insecten zu schützen; so kann man hölzerne Bettstellen wesentlich gegen das Eindringen von Wanzen schützen, wenn man dieselben, vorzüglich an den Fugen, mit einer schwachen Auflösung von Sublimat tränkt. Auch für naturwissenschaftliche Objekte und

anatomiſche Präparate iſt das Tränken mit Sublimat häufig ein ſehr brauchbares Conſervationsmittel.

Das Queckſilberchlorid bildet mit vielen Chlormetallen kryſtalliſirbare Doppelchlorüre. Mit Chlorkalium hat man drei Doppelſalze erhalten: $KCl+HgCl+HO$, dann $KCl+2HgCl+2HO$, und $KCl+4HgCl+4HO$. Mit Chlorammonium kennt man nur eine Verbindung: $NH^4Cl+HgCl+HO$, welche mit der entſprechenden Chlorkalium-Verbindung iſomorph iſt.

Die Niederſchläge, welche durch reine und kohlenſaure Alkalien in einer Auflöſung von Queckſilberchlorid erzeugt werden, ſind in ihrer Zuſammenſetzung je nach dem Verhältniſſe der Reagentien, nach der Temperatur und Concentration der Löſungen ſehr verſchieden. Mit überſchüſſigen Alkalien erhält man gelbes oder rothes Queckſilberoxyd; ſetzt man aber weniger Alkali hinzu, ſo erhält man einen grauen, rothen oder violetten Niederſchlag, ein Oxychlorid, den Formeln $2HgO.HgCl$, $3HgO.HgCl$, oder $4HgO.HgCl$ entſprechend. Aehnliche Verbindungen entſtehen, wenn man Queckſilberoxyd mit einer Auflöſung des Chlorides ſieden läßt.

Ammoniak fällt die Sublimatlöſung milchweiß; der Niederſchlag iſt aber keineswegs immer von derſelben Zuſammenſetzung. Man hat früher alle dieſe ſo erhaltenen weißen Verbindungen unter den Namen Mercurius praecipitatus albus, weißer Präcipitat, zuſammengefaßt; jetzt unterſcheidet man aber mehrere dieſer Körper. Wird eine Sublimatlöſung in wäſſriges Ammoniak gegoſſen und der Niederſchlag mit kaltem Waſſer ausgewaſchen, ſo entſpricht die Zuſammenſetzung des weißen Körpers der Formel $Hg^2Cl.NH^2$ oder $HgCl.HgNH^2$. Da kein Ammoniak, ſondern Amid NH^2 (§ 514) darin enthalten iſt, ſo nennt man ihn Queckſilber-Amid-Chlorid. Seine Entſtehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2HgCl+2NH^3=NH^4Cl+HgCl.HgNH^2.$$

Beim Erhitzen entwickelt er Ammoniak und Queckſilberchlorür-Ammoniak, $2Hg^2Cl.NH^3$, und es bleibt in der Retorte ein rother Körper, $2HgCl+NH^3$, der bei 350° auch zerſetzt wird.

Durch kochendes Wasser wird das Quecksilber-Amid-Chlorid zersetzt; setzt man das Kochen fort, bis sich keine weitere Veränderung mehr wahrnehmen läßt, so erhält man eine gelbe Verbindung von der Formel: $(2\,HgO.\,HgCl)\,HgNH^2$, die man als das Chlorür des Amid-Queckſilberoxydes $3\,HgO.\,HgNH^2$ betrachten kann, und wirklich kann man auch daraus durch Kali dies Amid-Queckſilberoxyd abſcheiden.

Wird reines Ammoniak in eine Sublimatlöſung getröpfelt, ſo daß aber dieſe ſtets noch in großem Ueberſchuſſe zugegen iſt, ſo erhält man einen weißen Niederſchlag, deſſen Formel $3\,HgCl\text{-}HgNH^2$ iſt, alſo die dem Amid-Queckſilberoxyd entſprechende Verbindung, worin aller Sauerſtoff durch Chlor erſetzt iſt. Dieſer Niederſchlag wird raſch zerſetzt, ſelbſt beim Waſchen mit kaltem Waſſer.

Verbindungen des Queckſilbers mit Brom.

§ 1103. Das Queckſilber giebt mit Brom zwei den Chlorverbindungen entſprechende Haloide. Das Queckſilberbromür, Hg^2Br, wird durch Bromkalium aus einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul gefällt. Der weiße Niederſchlag iſt in Waſſer faſt unlöslich. Er läßt ſich unverändert ſublimiren. Queckſilberbromid, $HgBr$, erhält man, wenn Queckſilber mit etwas Waſſer und darauf mit Brom übergoſſen wird. Das Queckſilber löſt ſich raſch auf und durch Abdampfen der Löſung erhält man farbloſes kryſtalliſirtes Queckſilberbromid, was ſich unverändert ſublimiren läßt. Mit den Chlorüren der Alkalien bildet es kryſtalliſirbare Doppelſalze.

Verbindungen des Queckſilbers mit Jod.

§ 1104. Jodkalium fällt aus einer Auflöſung von Queckſilberchlorid rothes Queckſilberjodid, HgJ. Dieſelbe Verbindung erhält man durch Zuſammenreiben von gleichen Aequivalenten Queckſilber und Jod, wobei man das Gemenge mit etwas Alkohol benetzt. Das Queckſilberjodid löſt ſich ſehr reichlich

in einer warmen Auflöſung von Jodkalium, beim Erkalten ſetzt es ſich in der geſättigten Löſung in ſchön rothen Kryſtallen ab. Beim Erhitzen wird das rothe Jodid plötzlich hellgelb, ohne ſeine Zuſammenſetzung zu ändern; bei weiterem Erhitzen ſchmilzt es zu einer hellgelben Flüſſigkeit und endlich ſublimirt es zu gelben Kryſtallen. Das geſchmolzene, wie das in Kryſtallen ſublimirte gelbe Jodid behält oft ſeine Farbe auch nach dem Erkalten; ritzt oder reibt man es aber mit einem harten Körper, ſo färbt es ſich zuerſt nur an der geritzten Bruchſtelle roth, allmählig pflanzt ſich aber dieſe Veränderung durch die ganze Maſſe fort; ſehr ſchnell geht dieſe Umwandlung vor ſich, wenn das Jodid pulverig iſt. Dieſe beiden Modificationen des Queckſilberjodids unterſcheiden ſich aber nicht blos durch ihre Farbe, ſondern auch durch ihre Kryſtallformen; die Grundform der rothen Kryſtalle iſt ein Quadratoktaëder des zweiten Kryſtallſyſtems, die gelben Kryſtalle gehören dagegen dem vierten Syſteme an.

Das Queckſilberjodid läßt ſich unverändert ſublimiren; ſeine Dampfdichte iſt = 15,68 gefunden; dies iſt die größte Dichtigkeit, welche bisher bei einem gasförmigen Körper beobachtet iſt. Das Queckſilberjodid iſt in Waſſer ſehr wenig löslich; 1 Th. deſſelben fordert gegen 150 Th. Waſſer zur Löſung.

Queckſilberjodür, Hg^2J, erhält man als ſchmutzig grünlichen Niederſchlag, wenn eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit Jodkalium gefällt wird. Bei raſchem Erhitzen kann es unzerſetzt ſublimirt werden; bei langſamem Erhitzen zerſetzt es ſich in metalliſches Queckſilber und Jodid.

Verbindung des Queckſilbers mit Cyan.

§ 1105. Man kennt bisher nur eine Verbindung des Queckſilbers mit Cyan, nämlich das dem Oxyde entſprechende Cyanid, HgCy. Man erhält daſſelbe beim Auflöſen von Queckſilberoxyd in Cyanwaſſerſtoffſäure, die man durch Deſtillation von Kaliumeiſencyanür mit verdünnter Schwefelſäure darſtellt. Gewöhnlich bereitet man es in Laboratorien auf folgende Weiſe:

Man läßt 2 Th. Berlinerblau und 1 Th. Queckſilberoxyd mit 8 Thl. Waſſer ſieden; die kochend filtrirte Löſung ſetzt beim Erkalten waſſerfreie farbloſe Prismen von Queckſilbercyanid ab. Sollte die Löſung etwas Eiſen enthalten, ſo müßte man ſie noch mit etwas Queckſilberoxyd kochen und filtriren. Auch wenn man 2 Th. Kaliumeiſencyanür mit 3 Th. ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd und 15—20 Th. Waſſer kocht, kryſtalliſirt beim Erkalten der Löſung Queckſilbercyanid.

Das Cyan hat zum Queckſilber eine ſehr beträchtliche Verwandſchaft, ſo daß Queckſilberoxyd ſogar Cyankalium zerſetzt, Kali frei macht und Queckſilbercyanid bildet. Das Queckſilberoxyd wird nach längerem Kochen mit einer Cyanidlöſung von dieſer gelöſt, die Löſung liefert hernach Kryſtalle von Queckſilberoxycyanür. Viele Cyanmetalle bilden mit Queckſilbercyanid kryſtalliſirbare Doppelcyanüre. Cyanqueckſilberkalium, $KCy+HgCy$, kryſtalliſirt in regulären Oktaedern. Auch mit den Chlorüren, Bromüren und Jodüren der Alkalien verbindet ſich das Queckſilbercyanid, und giebt mit mehreren derſelben ſchön kryſtalliſirbare Verbindungen.

Verbindung des Queckſilbers mit Stickſtoff.

§ 1106. Wenn man über Queckſilberoxyd, was auf naſſem Wege dargeſtellt iſt, trocknes Ammoniakgas leitet, bis jenes völlig geſättigt iſt und nun im Oelbade langſam auf 150° erwärmt, unter fortwährendem Durchleiten von Ammoniakgas, ſo erhält man ein braunes Pulver, Stickſtoffqueckſilber, Hg^3N. Um daraus ein wenig beigemengtes Oxydul zu entfernen, zieht man es mit etwas verdünnter Salpeterſäure aus. Das Stickſtoffqueckſilber detonirt nicht nur beim Erhitzen; ſondern wenn es gut bereitet iſt auch durch den Stoß, ſo wie, wenn es mit concentrirter Schwefelſäure in Berührung kommt. Andere Säuren löſen es auf und bilden damit Queckſilberſalze und Ammoniakſalze.

Bestimmung des Quecksilbers; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1107. Das Quecksilber wird meistens als Metall bestimmt, bisweilen auch als Chlorür, Hg^2Cl. Um das Quecksilber aus seinen Verbindungen so abzuscheiden, daß man es gut wägen kann, verfährt man folgender Maßen: Man nimmt ein Rohr ab von schwer schmelzbarem Glas, ähnlich den zur organischen Elementar-Analyse dienenden; es wird am einen Ende so ausgezogen, wie es Fig. 557 angiebt; nämlich in der Mitte des ausgezogenen Endes wird die Kugel A aufgeblasen.

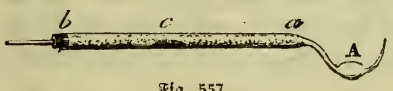


Fig. 557.

An das Ende a des weiten Rohrs ab bringt man einen lockeren Asbestpfropfen; auf diesen füllt man eine Schicht gebrannten Kalk, worauf bei c die genau abgewogene quecksilberhaltige Substanz zu liegen kommt; der Rest des Rohrs wird mit Kalk gefüllt. Man legt das Rohr in einen Eisenblechofen und leitet einen Strom von trocknem Wasserstoffgas durch das Rohr. Nun wird der vordere mit Kalk gefüllte Theil des Rohrs, ca, zuerst erhitzt und allmählig auch Kohlen an das Ende b gelegt. Die quecksilberhaltige Verbindung zersetzt sich in der Hitze, und der Quecksilberdampf wird durch den Strom von Wasserstoffgas in die Kugel A geführt. Diese wird nach beendigter Zersetzung abgeschnitten, mit dem Quecksilber gewogen, das Quecksilber ausgeleert; das Kugelrohr wird zur Sicherheit noch mit etwas Salpetersäure gereinigt und mit destillirtem Wasser nachgespült, darauf getrocknet und wieder gewogen. So erhält man das Gewicht des verdichteten Quecksilbers. Um genaue Resultate zu erhalten, muß man die Kugel recht kalt erhalten, damit der entweichende Wasserdampf keinen Quecksilberdampf mit fort reißt.

Enthält die Quecksilberverbindung Salpetersäure, so muß man statt des Kalks metallisches Kupfer anwenden, damit

dieses die salpetrigen Dämpfe zersetzt, die sonst das Quecksilber in der Glaskugel A angreifen würden.

§ 1108. Die Flüchtigkeit des Quecksilbers wird gewöhnlich benutzt, um es von anderen Metallen zu scheiden. Ist es in Auflösungen vorhanden; so fällt man es immer mit Schwefelwasserstoff; aus dem gefällten Schwefelquecksilber wird dann das Metall durch Erhitzen mit etwas gebranntem Kalk in einem Strome von Wasserstoffgas abdestillirt. Hat man das Quecksilber als Schwefelmetall mit andern Schwefelmetallen gemengt, so geht bei der Destillation mit Kalk nur Quecksilber über.

Bisweilen fällt man das Quecksilber aus seinen Auflösungen als Metall durch ein Eisenblech oder durch Zinnchlorür: da das so gefällte Quecksilber aber fast immer etwas fremdes Metall aufnimmt, so muß es vor der Wägung noch einmal destillirt werden.

Legirungen des Quecksilbers oder Amalgame.

§ 1109. Das Quecksilber verbindet sich mit sehr vielen Metallen; die so gebildeten Legirungen nennt man Amalgame; bei Ueberschuß des Quecksilbers sind sie flüssig, bei Ueberschuß des anderen Metalls dagegen fest. Schon geringe Mengen eines fremden Metalls genügen, um die Flüssigkeit des Quecksilbers, wie auch seine anderen physikalischen Eigenschaften wesentlich zu modificiren.

Quecksilber und Kalium oder Natrium verbinden sich unter Wärmeentwickelung; die so entstehenden teigartigen Amalgame zersetzen das Wasser. Mit Blei und Zinn giebt Quecksilber je nach dem Verhältniß der Mischung verschieden flüssige Amalgame; werden diese bis zum Schmelzen erwärmt, so scheiden sich bei langsamer Abkühlung krystallisirte Amalgame aus, welche Verbindungen nach festen Verhältnissen darstellen. In der Natur kommt ein Silberamalgam, gewöhnlich der Formel Hg^2Ag entsprechend, in Dodekaedern des regulären Systems krystallisirt vor. Durch Erhitzen läßt sich aus allen Amalgamen das Quecksilber vollständig abdestilliren.

Die Spiegelbelegung mit Zinnamalgam.

§ 1110. Um Glasplatten undurchsichtig und spiegelnd zu machen, werden dieselben auf der Rückseite mit Zinnamalgam überzogen; und zwar geschieht dies in den Spiegelfabriken auf folgende Weise: die Glasplatte wird zuerst auf die früher angegebene Weise (§ 683) geebnet und polirt. Man legt ein Stück Zinnfolie von der Größe der Glasplatte auf einen glatten ebenen Marmortisch, der am Rande ringsum mit einer Rille und hölzernen Rahmen versehen ist. Dieser Tisch läßt sich so bewegen, daß man seine Ebene in verschiedene geneigte Lagen bringen kann. Auf dem zuerst ganz horizontal stehenden Tische wird die Zinnfolie mit einer Hasenpfote genau ausgebreitet. Man tränkt das Zinn dann vollständig mit etwas Quecksilber, was man mit der Hasenpfote über die ganze Oberfläche verbreitet. Darauf übergießt man sie mit einer 4—5 Millimeter hohen Schicht von Quecksilber. Die Glasplatte wird nun vom Rande des Tisches her so vorgeschoben, daß ihr Rand das überschüssige Quecksilber vor sich her treibt, was dann in die den Tisch umgebenden Rinnen abfließt. Indem die Glasplatte so aufgeschoben wird, verdrängt sie einen großen Theil des überschüssigen Quecksilbers, ohne daß sich dabei Luftbläschen oder die auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmenden Unreinigkeiten zwischen die Glasplatte und die Zinnfolie setzen könnten. Die Platte wird nun durch aufgelegte Gypsblöcke gleichförmig beschwert; durch Neigung des Tisches wird das Abfließen des überschüssigen ausgepreßten Quecksilbers befördert. Nachdem der Tisch 15—20 Tage so gestanden hat, wird der Spiegel herausgenommen. Das auf demselben haftende Amalgam besteht jetzt etwa aus 4 Th. Zinn und 1 Th. Quecksilber.

Der Quecksilberhüttenprozeß.

§ 1111. Das wichtigste Quecksilbererz ist der Zinnober oder das Schwefelquecksilber, HgS. Dies Mineral hat vorzüglich zwei geologische Lagerstätten; es bildet nämlich entweder

Gänge im älteſten Uebergangsgebirge, oder es erſcheint eingeſprengt und fein vertheilt in gewiſſen Schichten von Sandſtein, Schiefer oder dichtem Kalkſtein, welche der Juraformation anzugehören ſcheinen. Die berühmten Queckſilberminen von Almaden in la Mancha in Spanien beſtehen in Gängen oft von 15 Meter Mächtigkeit, die im Glimmerſchiefer des Uebergangsgebirges aufſetzen. Die Minen von Idria in Illyrien bieten ein Beiſpiel des zweiten Vorkommens dar. Außerdem findet ſich das Queckſilber gediegen in kleinen Tröpfchen in gewiſſen bituminöſen Schichten in der Nähe der Lagerſtätten des Zinnobers.

In Idria, wie in Almaden, wird das Erz in einem Deſtillationsapparate geröſtet, der Schwefel verbrennt zu ſchwefliger Säure und das frei gewordene Queckſilber deſtillirt über und wird in Kammern verdichtet.

§ 1112. In den Fig. 558, 559 und 560 iſt die Einrichtung der Hütten von Idria dargeſtellt. Das Weſentliche iſt ein großer Röſtofen A (Fig. 558 u. 560), auf deſſen beiden Seiten eine Reihe von Verdichtungskammern C, C, ... D, liegt. Das Erz wird in großen Stücken auf ein Gewölbe n n′ geſchichtet, welches mit Oeffnungen verſehen iſt; der Raum V wird völlig mit Erz beſetzt. Auf das zweite Gewölbe p p′ kommt das Erz

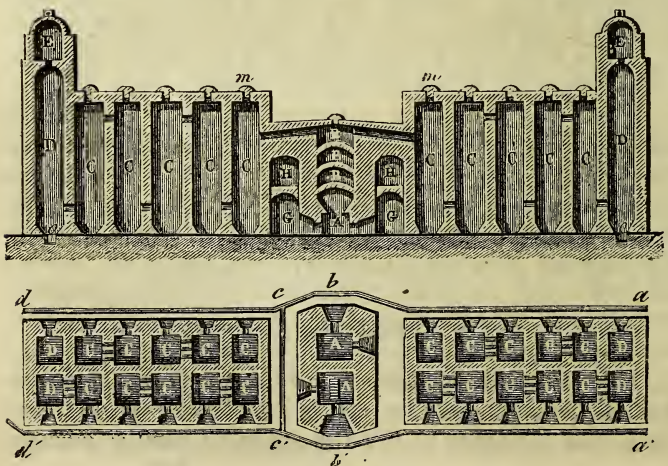


Fig. 558 u. 559.

in kleineren Stücken, und auf das dritte Gewölbe rr' bringt man allen feinen Erzstaub und die Quecksilberrückstände von der früheren Arbeit. Das staubige Erz wird in irdenen Schalen eingesetzt. Wenn der Ofen besetzt ist, so wird auf dem Roste F anfangs schwach, allmählig stärker gefeuert. Das Schwefelquecksilber wird in dem heißen Luftstrome, welcher aus den Räumen G, H, mittelst kleiner Kanäle in den Ofen dringt, geröstet; die Quecksilberdämpfe werden in die Verdichtungskammern C, C, C... fortgeführt. Der größte Theil des Quecksilbers verdichtet sich in den drei ersten Kammern und fließt in den Rinnen a b c d und a' b' c' d in einen Behälter. In den letzten Kammern wird viel Wasser und etwas Quecksilber verdichtet. Da sich

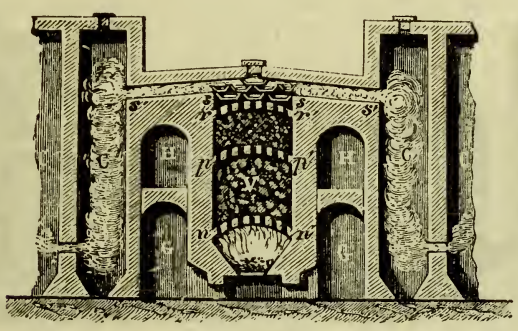


Fig. 560.

diesem auch viel Staub beigemengt hat, so wird es mittelst geschiedener Rinnen besonders gesammelt. Es wird durch Filtration gereinigt. Die Rückstände kommen wieder in den Ofen. Um aus den entweichenden Gasen den letzten Quecksilberdampf zu verdichten, läßt man auf die geneigten Planken, die von einer Wand bis zur andern reichen, Wasser fließen; die Gase müssen zwischen den einzelnen Planken circuliren, ehe sie in die Luft entweichen können.

Das Quecksilber wird durch Zwillich filtrirt und in Flaschen von Schmiedeeisen gefüllt; jede enthält etwa 30 Kil.

Das Erz von Idria stellt sich je nach der Beschaffenheit des Stoffes, womit der Zinnober gemengt ist, verschieden dar.

Das reichſte Erz, welches 50—60% Queckſilber giebt, das Stahlerz, findet ſich im Kalkſtein; das Lebererz giebt 40—50% Queckſilber, und iſt ein inniges Gemenge von Zinnober mit einem ſehr bituminöſen Schiefer; die Ziegelerze liefern nur 10—20% Queckſilber; dies ſind Schiefer oder quarzige Sandſteine, in denen der Zinnober ſparſamer eingeſprengt iſt.

§ 1113. In den Gängen von Almaden bricht an manchen Stellen reiner Zinnober; der meiſte Zinnober findet ſich aber nur eingewachſen und eingeſprengt in die quarzige und thonige Gangart, die dann etwa 10% Queckſilber liefert. Die Minen Spaniens liefern jährlich mehr als 22000 Centner Queckſilber.

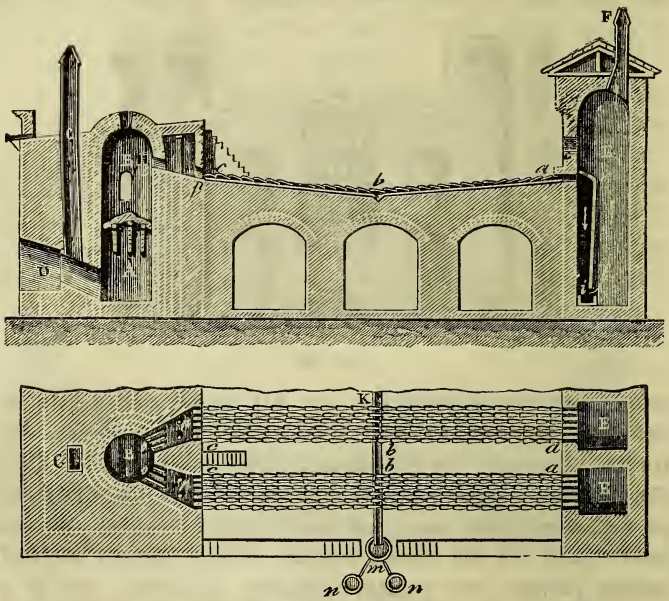


Fig. 561 und 562.

Das Verfahren beſteht dort, wie in Idria, in einem Röſten des Erzes. Die Fig. 561 und 562 ſtellen einen der Oefen von Almaden dar, die man im Lande buy-trones nennt. Der Ofen beſteht aus dem prismatiſchen Raume AB, der von dem

gemauerten mehrfach durchbrochenen Gewölbe in zwei Kammern abgetheilt wird. Auf das Gewölbe wird zuerst das Erz in großen Stücken geschichtet, darüber bringt man die kleineren Stücke und oben auf kommen Backsteine, die man aus Lehm, Erzstaub und anderem quecksilberführenden Staube geformt hat. Aus der oberen Kammer des Ofens treten die Dämpfe und Gase durch die Oeffnungen p in eine Reihe von irdenen Vorstößen ca, die in einander gesteckt werden. Fig. 563 zeigt ein paar solche Vorstöße, Allndel, in größerem Maßstabe. Das verdichtete Quecksilber sickert durch die Fugen der Vorstöße, welche in der Reihe das tiefste Niveau einnehmen, und fließt durch eine Rinne bb in die Sammelbecken m, n, n. Die Ofengase gelangen nun mit den noch nicht condensirten Quecksilberdämpfen in eine Kammer E, wo sich ein Quecksilberstaub absetzt, der von Zeit zu Zeit herausgezogen wird. Nachdem das flüssige Quecksilber davon abfiltrirt ist, wird der Rückstand mit Thon zusammengeknetet, zu Backsteinen geformt und dann im Ofen, wie oben angegeben ist, destillirt. In dem unteren Ofenraume A wird mit Buschholz gefeuert, was für B die erforderliche Hitze giebt. Das Brennen dauert 12—13 Stunden. Nach 3—4 Tagen ist der Ofen hinlänglich erkaltet; er wird ausgeräumt und neu beschickt.

Fig. 563.

§ 1114. Auch im Zweibrückischen wird in der Gegend von Kusel und Obermoschel aus einem zinnoberführenden Kalksteine Quecksilber gewonnen. Man erhitzt dort diese Erze nur in einer Art irdener Retorten A (Fig. 564), woran irdene Vorlagen B angelegt werden. Die Retorten liegen in einer Reihe neben einander in einem Galeerenofen M. In die Vorlagen wird etwas Wasser gebracht. Das Schwefelqueck-

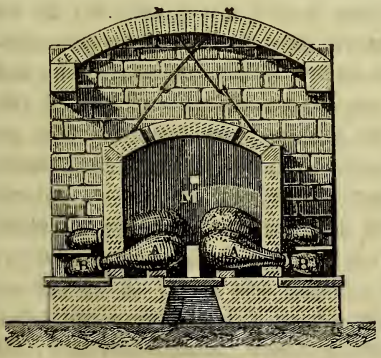


Fig. 564.

silber wird in diesem Falle vom Kalk zersetzt; es bildet sich ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk und Schwefelcalcium. Das freigewordene Quecksilber verdichtet sich in den Vorlagen.

Silber.

Aequivalent: Ag = 1350,0.

§ 1115. Das Silber, welches zu Münzen, zu Schmucksachen und Geräthen verarbeitet wird, ist nicht rein, sondern es enthält stets Kupfer. Um es rein zu erhalten, löst man das legirte Metall in Salpetersäure auf und fällt das Silber wieder als Chlorsilber durch eine Auflösung von Chlornatrium, wobei die übrigen Metalle in der Lösung zurückbleiben. 100 Th. ausgewaschenes und getrocknetes Chlorsilber werden mit 70 Th. Kreide und 4—5 Th. Kohle gemengt, und dies Gemenge in einem hessischen Tiegel zum Weißglühen erhitzt. Unter Entweichen von Kohlenoxydgas bildet sich Chlorcalcium und metallisches Silber. Nach dem Erkalten findet sich am Boden des Tiegels unter einer Schlacke von Chlorcalcium ein Silberkuchen.

Das Silber zeichnet sich vor allen Metallen durch seine schöne weiße Farbe und seinen starken Glanz aus, der an der Luft nicht matt wird, wenn die Luft frei von Schwefelwasserstoff ist. Das vollkommen polirte Silber reflectirt Licht und Wärme besser als irgend ein anderes Metall; folglich ist sein Strahlungsvermögen für die Wärme sehr schwach. Ein geschlossenes polirtes Silbergefäß hält die Wärme einer darin enthaltenen Flüssigkeit länger zurück, als irgend ein anderes Metall. Seine Dichtigkeit ist 10,5. Silber ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer; ein geringer Zusatz von Kupfer erhöht seine Härte bedeutend. Nächst dem Golde ist es das geschmeidigste Metall. Es läßt sich zu äußerst dünnen Blättchen schlagen und zu außerordentlich feinem Draht ausziehn. Es

besitzt auch eine bedeutende Zähigkeit; denn ein Silberdraht von 2 Millimeter Durchmesser reißt erst bei einer Belastung von 85 Kilogrammen. Das Silber schmilzt bei Weißglühhitze; man schätzt die Temperatur bei der es schmilzt, nach dem Luftthermometer, auf 1000°. Bei der Temperatur einer guten Schmiedeesse verdampft es sehr merklich; sehr rasch verflüchtigt es sich zwischen zwei Kohlenspitzen, die man als Entlader einer kräftigen Säule anwendet.

Krystallisirtes Silber läßt sich auf dem Wege der Schmelzung nach dem mehrmals angegebenen Verfahren erhalten. Es krystallisirt dann in Würfeln. Auch in der Natur findet sich das gediegene Silber in Krystallen, an denen die Flächen des Würfels gewöhnlich mit dem Oktaeder und anderen Formen des regulären Systems combinirt vorkommen. Die kleinen Krystalle, die sich aus Silberlösungen unter dem Einflusse schwacher galvanischer Ströme ausscheiden, sind ebenfalls Würfel.

Das Silber kann bei gewöhnlicher Temperatur kein Sauerstoffgas absorbiren; auch bei hohen Temperaturen vermag es nicht mit Sauerstoff eine beständige Verbindung einzugehen. Wird aber reines geschmolzenes Silber lange Zeit an der Luft erhitzt, so absorbirt es eine beträchtliche Menge von Sauerstoff, der aber wieder vollständig entweicht, sobald das Silber auf einen gewissen Punkt erkaltet ist. Dies Entweichen des absorbirten Sauerstoffs erfolgt bisweilen mit solcher Heftigkeit, daß ein Theil des Silbers aus dem Tiegel geschleudert wird. Diese Absorption des Sauerstoffs durch das Silber giebt sich in folgendem Versuche deutlich zu erkennen: 3—4 Kilogramm sehr reines Silber werden in einem irdenen Tiegel geschmolzen. Auf das stark weißglühende Metall streut man etwas Salpeter in kleinen Prisen, wodurch im Tiegel über dem Silber stets eine Atmosphäre von Sauerstoffgas erhalten wird. Nach dem letzten Zusatz von Salpeter läßt man den Tiegel zugedeckt ½ Stunde in hoher Temperatur stehen. Man faßt ihn dann mit einer Tiegelzange und taucht ihn direkt in einen großen Bottich voll Wasser unter eine mit Wasser gefüllte Glocke. Das absorbirte Sauerstoffgas entwickelt sich sogleich, und sammelt sich unter

der Glocke. In dem Augenblicke, wo man den Tiegel ins Wasser taucht, entsteht oft eine heftige Detonation, weßhalb die größte Vorsicht bei Anstellung dieses Versuches nöthig ist. Es ist erwiesen, daß das Silber unter obigen Verhältnissen sein 22faches Volum Sauerstoffgas absorbiren kann. Die Anwesenheit einer höchst geringen Menge fremder Metalle kann dem Silber diese Eigenschaft nehmen.

Das Silber wird nicht oxydirt, wenn es bei Rothglühhitze mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien geschmolzen wird. Man bedient sich deßhalb silberner Tiegel, wenn man bei chemischen Analysen Substanzen mit Aetzkali oder Salpeter schmelzen muß, wobei Platintiegel stark angegriffen werden würden. Dagegen wird das Silber von schmelzenden kieselsauren Alkalien stark angegriffen, so daß letztere von aufgelöstem Silberoxyd gelb gefärbt werden.

Chlorwasserstoffsäure ist von sehr schwacher Wirkung auf Silber, nur wenn dieses in sehr fein zertheiltem Zustande mit der concentrirten Säure gekocht wird, erfolgt eine Einwirkung. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf Silber; die heiße concentrirte Säure löst es aber leicht unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure löst es schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von salpetersaurem Silberoxyd. Schwefelwasserstoff wird von metallischem Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; so daß sich eine blanke Silberfläche in einer Auflösung von Schwefelwasserstoff rasch schwärzt, indem sie sich mit einer Haut von schwarzem Schwefelsilber überzieht. Chlor, Brom und Jod verbinden sich schon in der Kälte direkt mit dem Silber.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

§ 1116. Man kennt jetzt drei Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff:

Silberoxydul . . . . . Ag^2O.
Silberoxyd . . . . . AgO.
Silberbioxyd . . . . . AgO^2.

Wenn einige Salze des Silberoxydes mit gewissen organischen Säuren, z. B. das citronensaure Silberoxyd, in einem Strome von Wasserstoffgas bis auf 100° erhitzt werden, so verliert das Silberoxyd, AgO, die Hälfte seines Sauerstoffs, und es entsteht ein Silberoxydulsalz, welches sich mit brauner Farbe in Wasser auflöst. Reines Kali fällt daraus das Silberoxydul Ag_2O als ein schwarzes Pulver. Auch bei andern Desoxydationsprocessen scheinen sich Silberoxydulsalze aus den Oxydsalzen zu bilden.

Das Silberoxyd wird durch Kali aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt; es bildet bei überschüssigem Kali einen hellbraunen Niederschlag von Silberoxydhydrat, was schon beim Trocknen unter der Luftpumpe oder in ganz mäßiger Hitze sein Wasser abgiebt, und dunkel olivenfarbenes Oxyd hinterläßt. Beim Erhitzen verliert es sehr leicht seinen Sauerstoff; durch das direkte Sonnenlicht wird es schon in der Kälte reducirt. Das Silberoxydhydrat ist ein wenig in Wasser löslich, so daß es diesem alkalische Reaktion ertheilt; mit den reinen Alkalien geht es keine Verbindungen ein. Das Silberoxyd ist eine sehr kräftige Basis, es verbindet sich selbst mit den schwächsten Säuren, und neutralisirt die stärksten Säuren vollständig; so z. B. verhält sich das salpetersaure Silberoxyd gegen Lackmus völlig neutral.

Wenn man zwei Platinstreifen als Pole einer Säule in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tauchen läßt, und als Behälter für die Lösung ein Wförmig gebogenes Glasrohr wählt, so bedeckt sich der positive Pol mit schwarzen prismatischen glänzenden Krystallen von Silberbioxyd, AgO_2. Dies Bioxyd, auch Superoxyd genannt, ist beständiger als das Oxyd, denn es zersetzt sich erst bei 150° in Sauerstoff und metallisches Silber. Mit Säuren übergossen liefert es unter Entwickelung von Sauerstoffgas, Silberoxydsalze; mit Salzsäure giebt es Chlor. Ammoniak wird davon unter Aufbrausen zersetzt, indem sich Wasser bildet und Stickgas entweicht.

Knallsilber.

§ 1117. Läßt man Silberoxyd mit concentrirtem wässrigen Ammoniak digeriren, so bildet sich ein schwarzes Pulver, welches sehr heftig explodirt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man die Lösung eines Silbersalzes in überschüssigem Ammoniak mit Aetzkali versetzt. Wegen der Leichtigkeit, womit dieses sogenannte Knallsilber unter der heftigsten Explosion zersetzt wird, muß man es mit größter Vorsicht handhaben. Wenn es trocken ist, so genügt es, daß man es mit einer Federfahne reibt, um es zum Explodiren zu bringen; es detonirt unter Wasser, wenn dieses auf 100° erhitzt wird. Die Zusammensetzung des Knallsilbers ist noch nicht entschieden festgestellt; einige Chemiker nehmen an, es sei eine Verbindung von Silberoxyd mit Ammoniak, $AgO.NH^3$; andere halten es für Silberamid, $AgNH^2$, dessen Bildung sie aus folgender Gleichung erklären: $AgO + NH^3 = AgNH^2 + HO$; von vielen Chemikern wird es aber für Stickstoffsilber, Ag^3N, gehalten und seine Entstehung so ausgedrückt: $3AgO + NH^3 = Ag^3N + 3HO$.

Silberoxydsalze.

§ 1118. Das Silberoxyd bildet (wie oben § 1116 gesagt) als starke Basis auch mit den schwächsten Säuren Salze, und ihre Salze mit den kräftigsten Säuren reagiren nicht sauer. In gewissen Fällen erscheint das Silberoxyd kräftiger basisch als die Alkalien, es entzieht nämlich einigen alkalischen Salzen einen Theil ihrer Säure, jedoch erfolgt dies nur, wenn sich dabei Doppelsalze bilden können. Die löslichen Silbersalze lassen sich durch Auflösen des kohlensauren Oxydes in der Säure erhalten, die unlöslichen fällt man aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Die löslichen Silbersalze haben einen unangenehmen Metallgeschmack; sie sind sehr giftig. Die Silbersalze werden im Sonnenlichte geschwärzt, indem sich metallisches Silber ausscheidet. Die löslichen Silbersalze bieten folgende charakteristische Reaktionen dar:

Kali und Natron geben braune Niederschläge von Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschuß des Reagens. Ammoniak giebt denselben Niederschlag, der sich aber im überschüssigen Ammoniak wieder auflöst. Enthält die Lösung viel freie Säure, so wird sie von Ammoniak gar nicht getrübt, weil sich dann ein ammoniakalisches Doppelsalz bildet, was durch reines Ammoniak nicht zersetzt werden kann. Kohlensaures Kali und Natron fällen schmutzig weißes kohlensaures Oxyd unlöslich im überschüssigen Reagens; kohlensaures Ammoniak giebt den nämlichen Niederschlag, der sich aber sowohl im überschüssigen reinen, wie im kohlensauren Ammoniak wieder auflöst. Das reine, wie das kohlensaure Silberoxyd werden beim Erhitzen leicht zersetzt; sie geben eine schwammige Masse von metallischem Silber, welche durchs Hämmern dichter wird, und dann alle physikalischen Merkmale des geschmeidigen Silbers darbietet.

Schwefelwasserstoff fällt die Silberlösungen, die sauren, wie die alkalischen schwarz; denselben Niederschlag von schwarzem Schwefelsilber, AgS, giebt auch Ammonsulfhydrat; ein Ueberschuß des letzteren löst den Niederschlag nicht wieder auf.

Kaliumeisencyanür giebt einen weißen, und Kaliumeisencyanid einen rothbraunen Niederschlag.

Chlorwasserstoff und die löslichen Chlormetalle geben in Silberlösungen einen weißen Niederschlag von Chlorsilber, der sich, zumal wenn die Lösung mit Salpetersäure angesäuert ist, leicht zu schweren käsigen Flocken zusammenballt. Das Chlorsilber ist in Salpetersäure fast unlöslich, aber in Ammoniak leichtlöslich; durch Säuren wird es aus der ammoniakalischen Lösung wieder gefällt. Am Lichte wird das Chlorsilber rasch violett. Bringt man den feuchten Niederschlag mit einem Zink- oder Eisenblech in Berührung, so wird metallisches Silber ausgeschieden.

Jodkalium fällt aus Silberoxydlösungen gelblich weißes Jodsilber, was sich in einem großen Ueberschusse von Salpetersäure oder Ammoniak nur sehr schwierig auflöst.

Von vielen Metallen, vorzüglich von Eisen, Zink, Kupfer wird das Silber aus seinen Lösungen metallisch gefällt. Queck-

silber bewirkt dieselbe Fällung; aber das Silber wird sogleich vom Quecksilber aufgenommen, bis sich dieses in festes Amalgam verwandelt hat. Von nun an, setzt sich das Silber in langen glänzenden Nadeln von Silberamalgam ab, die oft die ganze Lösung erfüllen. Diese Krystallisation ist der bekannte Dianenbaum; zu seiner Darstellung bringt man in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Quecksilber, was schon mit ⅛ seines Gewichtes an Silber verbunden ist.

Salpetersaures Silberoxyd.

§ 1119. Silber wird leicht von Salpetersäure aufgelöst. Durch Verdampfen der Lösung erhält man das Salz in breiten farblosen wasserfreien Blättern krystallisirt. Gewöhnlich dient zu seiner Darstellung gemünztes Silber, welches $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes an Kupfer enthält. Man löst die Münze in Salpetersäure; die blaue Lösung der salpetersauren Salze von Silber und Kupfer wird zur Trockne verdampft und in einer Porzellanschale zum Schmelzen erhitzt, was noch vor der Dunkelrothglühhitze leicht erfolgt; bei dieser Temperatur wird das salpetersaure Kupferoxyd zersetzt; das ausgeschiedene Kupferoxyd schwärzt die geschmolzene Masse. Dies Erhitzen wird fortgesetzt, bis alles Kupfersalz zersetzt ist; um dies zu erkennen, nimmt man mit einem Glasstabe eine Probe, löst sie in Wasser und wenn die filtrirte Lösung mit Ammoniak sich nicht mehr bläut, so ist man sicher, daß alles salpetersaure Kupferoxyd zersetzt ist. Man löst die Masse in Wasser auf und scheidet das Kupferoxyd durch Filtration ab.

Man kann die unreine Silberlösung auch durch Fällung des Kupferoxydes mittelst Silberoxyd reinigen. Die Lösung muß dann vorher, um alle überschüssige Säure zu entfernen, zur Trockne verdampft werden, worauf man sie in reinem Wasser aufnimmt. Etwa $\frac{1}{5}$ dieser Lösung wird nun mit reinem Kali im Ueberschuß versetzt, wo sich dann Silberoxyd und Kupferoxyd abscheiden. Man wäscht sie mit kaltem Wasser ab, setzt nun die übrigen $\frac{4}{5}$ der Lösung zu und

erhitzt damit zum Sieden. Das Kupferoxyd wird hiebei vollständig vom Silberoxyde gefällt; so daß die Lösung reines salpetersaures Silberoxyd enthält, während im Niederschlage dem Kupferoxyde noch etwas Silberoxyd beigemengt ist.

Häufig stellt man erst aus gefälltem Chlorsilber reines metallisches Silber dar, indem man jenes mit Kalk bei Weißglühhitze (§ 1115) zersetzt, worauf man das reine Silber in Salpetersäure auflöst. Gewöhnlich reducirt man aber das gefällte Chlorsilber auf die Weise, daß man es mit Wasser und etwas Chlorwasserstoff zu einem dünnen Teige anmengt, in welchen man ein blankes Eisen stellt. Die Reduction des Silbers erfolgt vom Eisen aus allmählig durch die ganze Masse, bis endlich nur metallisches Silber übrig bleibt; dieses digerirt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wäscht gut aus und löst es dann in Salpetersäure.

Das salpetersaure Silberoxyd bedarf zur Lösung sein gleiches Gewicht kaltes und nur sein halbes Gewicht kochendes Wasser. Von siedendem Alkohol fordert es 4 Th. zur Lösung. Wie wir gesagt haben, läßt sich das salpetersaure Silberoxyd unzersetzt schmelzen und es erstarrt beim Erkalten zu einer weißen krystallinischen Masse. Erhitzt man aber bis zur Dunkelrothglühhitze, so wird es zersetzt; unter Entwickelung von Sauerstoffgas bildet sich salpetrigsaures Silberoxyd, $AgO.NO^3$; bei fernerem Erhitzen entweicht Sauerstoffgas und Stickgas, und metallisches Silber bleibt zurück.

Das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd wird in der Chirurgie als Aetzmittel sehr viel angewandt, und ist noch immer bekannt unter dem Namen: Höllenstein, Lapis infernalis. Meistens werden daraus kleine Stäbchen in eisernen Formen gegossen (vergl. Fig. 308. Bd. I. S. 504.)

Das salpetersaure Silberoxyd wird aber auch innerlich als Heilmittel angewandt, vorzüglich in gewissen Fällen von Epilepsie; da es aber ein sehr gefährliches Arzneimittel ist, so muß es mit größter Sorgfalt angewandt werden. Die Personen, bei denen diese Behandlung angewandt ist, dürfen sich nicht eher der Wirkung des Sonnenlichtes aussetzen, bis das in allen

Körpertheilen verbreitete Silbersalz vom Körper wieder ausgeschieden ist. Ohne diese Vorsicht werden alle dem Lichte ausgesetzten Körpertheile blau, in Folge einer Zersetzung des Silbersalzes, welche das Licht in dem subcutanen Gewebe bewirkt.

Reines salpetersaures Silberoxyd wird vom Sonnenlichte kaum zersetzt, sobald es aber mit organischen Stoffen im Sonnenlichte in Berührung ist, erfolgt eine rasche Zersetzung. Ein Tropfen der Lösung auf die Haut gebracht, macht einen rothbraunen sehr beständigen Fleck, welcher nach einiger Zeit völlig schwarz wird und sich nur durch Cyankaliumlösung fortbringen läßt. Man benutzt dies Verhalten des Salzes, um mit seiner Lösung Leinen unzerstörbar zu zeichnen. Hiezu wird die Stelle, wo man zeichnen will, zuerst mit einer Lösung von etwas kohlensaurem Natron und arabischem Gummi gestärkt; die Silberlösung mit der man zeichnen will, wird auch mit Gummi etwas verdickt. Läßt man die Schriftzüge einige Zeit dem Lichte ausgesetzt, so treten sie allmählig immer deutlicher vor.

Wenn man ein Stück Leinen, was mit salpetersaurem Silberoxyd getränkt ist, einem Strome von Wasserstoffgas aussetzt, so überzieht es sich mit einer glänzenden Schicht von metallischem Silber. Man hat dies zu benutzen versucht, um Silberzeichnungen auf Zeugen hervorzubringen, aber diese Versuche sind nicht geglückt.

Das salpetersaure Silberoxyd absorbirt trocknes Ammoniakgas und bildet eine Verbindung $AgO.NO^5+3NH^3$; durch Erwärmen verliert sie das Ammoniak wieder vollständig. Aus einer ammoniakalischen Lösung dieses Salzes setzen sich beim Verdunsten Krystalle ab von der Formel: $AgO.NO^5+2NH^3$.

Läßt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit sehr fein zertheiltem metallischen Silber, was auf nassem Wege gefällt ist, kochen, so sieht man eine wesentliche Menge von Silber in Lösung gehn. Wahrscheinlich entstehen hier ähnliche Verbindungen, wie beim salpetersauren Bleioxyd, wenn man es mit metallischem Blei kocht. (§ 967.)

Schwefelsaures Silberoxyd.

§ 1120. Das schwefelsaure Silberoxyd erhält man als ein weißes krystallinisches Pulver, wenn man Silber mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt; dabei entweicht schweflige Säure. In kleinen prismatischen Krystallen fällt es nieder, wenn eine siedende Lösung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure oder besser mit schwefelsaurem Natron versetzt wird. Beim Erkalten scheiden sich dann noch größere Krystalle aus, an denen deutlich zu erkennen ist, daß sie mit dem wasserfreien schwefelsauren Natron isomorph sind. Kaum 100 Th. heißes Wasser genügen zur Lösung von 1 Th. schwefelsaurem Silberoxyd. In Ammoniak ist es dagegen leicht löslich; durch Verdunsten dieser Lösung erhält man Krystalle von der Formel: $AgO.SO^3+2NH^3$.

Unterschwefligsaures Silberoxyd.

§ 1121. Das Silberoxyd hat zur unterschwefligen Säure eine so große Verwandschaft, daß es den Kali und Natronsalzen einen Theil dieser Säure entzieht. Läßt man eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Silberoxyd digeriren, so löst sich letzteres in beträchtlicher Menge und aus der verdampften Lösung krystallisirt ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natron-Silberoxyd. Dasselbe Doppelsalz krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Chlor-, Brom- und Jod-Silber in unterschwefligsaurem Natron. Diese ausgezeichnete Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jod-Silbers benutzt man in der Photographie, um die Bilder zu fixiren, nämlich um diese Silberverbindungen von den Stellen zu entfernen, die nicht vom Lichte verändert sind. Beim Sieden solcher Lösungen wird Schwefelsilber abgeschieden, und schwefelsaures Natron bleibt aufgelöst. Das unterschwefligsaure Silberoxyd wird als ein weißes Pulver gefällt, wenn man unterschwefligsaures Natron in salpetersaures Silberoxyd gießt. Dieser Niederschlag schwärzt sich am Lichte sehr rasch unter Bildung von Schwefelsilber.

Kohlensaures Silberoxyd.

§ 1122. Kohlensaures Silberoxyd fällt als ein weißer Niederschlag, der sich am Lichte rasch bräunt, wenn man das salpetersaure Salz mit kohlensaurem Natron versetzt. In der Hitze wird es leicht zersetzt.

Essigsaures Silberoxyd.

§ 1123. Durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Essigsäure oder durch Fällung einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd; aus heißen Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in kleinen Prismen.

Verbindung des Silbers mit Schwefel.

§ 1124. Silber verbindet sich mit Schwefel beim Erhitzen direkt zu Schwefelsilber, wovon der überschüssig zugesetzte Schwefel bei Luftabschluß abdestillirt werden kann; das rothglühend geschmolzene Schwefelsilber erstarrt zu einer schwarzen krystallinischen Masse, AgS. Es kommt natürlich in regulären Oktaedern vor, woran gewöhnlich noch secundäre Flächen auftreten. Dies natürliche Schwefelsilber, der Silberglanz der Mineralogen, ist schwarzgrau, und besitzt metalloidischen Glanz. Seine Dichtigkeit ist 7,2. Seine Geschmeidigkeit ist so groß, daß es sich prägen läßt; es ist so weich, daß man es mit dem Nagel ritzen kann; daher nennt man das Erz in einigen Gegenden: Weichgewächs. Schwefelsilber verwandelt sich durch Rösten in schweflige Säure und in metallisches Silber. Concentrirte siedende Chlorwasserstofffäure verwandelt es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Chlorsilber. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit beim Erhitzen leicht schwefelsaures Silberoxyd. Auch durch kochende Salpetersäure wird es in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt. Beim Erhitzen mit Chlornatrium, Kupferchlorür und einigen andern Chlormetallen wird das Schwefelsilber in Chlorsilber verwandelt.

Dies Schwefelsilber, AgS, wird auch durch Schwefelwasserstoff und die alkalischen Sulfhydrate aus den Auflösungen der Silbersalze gefällt. Schwefelwasserstoff wird schon in der Kälte vom Silber zersetzt; vorzüglich bei Gegenwart von Wasser überzieht es sich rasch mit einer Haut von schwarzem Schwefelsilber; diese Erscheinung zeigt sich häufig an Silber, was schwefelwasserstoffhaltigen Ausdünstungen ausgesetzt ist, oder wenn warme schwefelhaltige Substanzen, aus denen sich leicht Schwefelwasserstoffgas ausscheiden kann, wie Fische, Eier u. s. w., zumal wenn sie nicht ganz frisch sind, mit Silbergeschirr in Berührung kommen.

Das Schwefelsilber verbindet sich mit vielen Schwefelmetallen, vorzüglich aber mit den elektronegativen Sulfiden, wie Schwefelantimon Sb^2S^3 und Schwefelarsenik As^2S^3. Mehrere Schwefelsalze dieser Art kommen natürlich vor.

Das natürliche Schwefelsilber, der Silberglanz, AgS, ist isomorph mit dem natürlichen Halbschwefelkupfer, dem Kupferglanz, Cu^2S; diese beiden Schwefelmetalle scheinen sich in Verbindungen wechselseitig nach jedem Verhältnisse vertreten zu können, wie z. B. in den Fahlerzen. Wir haben gesagt, daß dieser Isomorphismus und die damit verbundene Möglichkeit, daß eine beliebige Menge des einen Körpers in einer Verbindung durch eine äquivalente Menge eines andern isomorphen Körpers ersetzt werden kann, ohne die Form der Verbindung zu ändern, nur bei Verbindungen von analoger chemischer Zusammensetzung stattfinden kann, und haben uns oft auf dies Gesetz gestützt, um die Aequivalente der einfachen Körper festzustellen. Das Schwefelsilber würde nun als eine Ausnahme von diesem Falle dastehen, wenn man ihm die Formel AgS gäbe und als Aequivalentgewicht des Silbers die Zahl 1350 annehme. Hierdurch veranlaßt, haben mehrere Chemiker für das Schwefelsilber die Formel Ag^2S angenommen, und demgemäß für das Silber das Aequivalentgewicht 675. Diese Ansicht wird durch mehrere Umstände gestützt, worauf wir hier etwas näher eingehen wollen. Die Physik lehrt, daß zwischen der specifischen Wärme der Körper und ihren chemischen Aequivalenten eine

sehr einfache Beziehung besteht. Dies Gesetz besteht darin, daß sich die specifische Wärme der einfachen Körper nahe zu umgekehrt verhält, wie ihr Aequivalentgewicht. Das Silber folgt diesem Gesetze nur unter der Annahme, daß sein Aequivalentgewicht = 675 ist. Für die specifische Wärme der Verbindungen hat sich ebenfalls ergeben, daß die specifische Wärme analog zusammengesetzter Körper sich nahezu umgekehrt verhält, wie die Aequivalent-Gewichtszahlen dieser Verbindungen. Schwefelsilber AgS und Schwefelkupfer Cu^2S folgen diesem Gesetze, wenn man das Schwefelsilber als Ag^2S betrachtet.

Sobald man aber dem Schwefelsilber die Formel Ag^2S und folglich dann dem Silberoxyde die Formel Ag^2O giebt, so muß man für das Natron die Formel Na^2O annehmen, und nicht wie bisher NaO. Denn wie wir sahen (§ 1120) ist das schwefelsaure Silberoxyd mit dem wasserfreien schwefelsauren Natron isomorph. Da bei gleichem Wassergehalte die Salze von Kali und Lithion mit denen von Natron isomorph sind, so muß man für Kali und Lithion die Formeln K^2O und Li^2O annehmen. Diese neuen Formeln finden in den Gesetzen über die specifische Wärme und in mehreren wichtigen Betrachtungen ihre Bestätigung. Es ist nämlich bewiesen, daß sich bei den Chlorüren von Kalium, Natrium, Silber, Quecksilber, Hg^2Cl, und Kupfer Cu^2Cl, deren specifische Wärme umgekehrt verhält wie ihre Aequivalentgewichte. Wir müssen nun dem Kupferchlorür jedenfalls die Formel Cu^2Cl geben, weil die Salze des Kupferoxydes, CuO, unläugbar mit denen des Eisenoxyduls, des Manganoxyduls, des Zinkoxydes und des Nickeloxyduls isomorph sind. Die Formeln der Chlorüre von Kalium, Natrium und Silber müssen also denen des Kupferchlorürs analog und folglich K^2Cl, Na^2Cl, Ag^2Cl sein. Ferner hat sich bisher kein Fall von Isomorphie gezeigt zwischen Kali, Natron, Lithion einerseits und den übrigen Oxyden andererseits, denen wir die Formel RO geben; nie vertreten jene Alkalien Baryt, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd u. s. w. Dieser Umstand erklärt sich ganz natürlich, sobald wir für die Alkalien

die Formel R^2O annehmen; während er unerklärt bleibt, sobald wir für denselben die Formel RO beibehalten.

Es scheint hiernach wahrscheinlich, daß wir das Aequivalentgewicht der Alkalimetalle nur halb so groß als bisher annehmen müssen; jedoch wollten wir diese Aenderung in diesem Werke nicht einführen, bevor sie nicht allgemeiner als nothwendig angenommen worden ist.

Verbindung des Silbers mit Chlor.

§ 1125. Man kennt nur eine Verbindung des Silbers mit Chlor; das Chlorsilber AgCl entspricht dem Silberoxyde AgO. Es wird aus den Silberoxydlösungen durch Chlorwasserstoffsäure und aufgelöste Chlormetalle als ein weißer Niederschlag gefällt, der sich leicht zu käsigen Flocken zusammenballt, zumal bei Gegenwart von etwas freier Salpetersäure. Chlorsilber ist in Wasser, so wie in verdünnter Salpetersäure, fast ganz unlöslich. Dagegen ist es in Chlorwasserstoffsäure, so wie in den Chlorüren der Alkalien merklich löslich. Siedende concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst das Chlorsilber bedeutend auf; die gesättigte Lösung setzt beim Erkalten kleine Oktaeder von Chlorsilber ab. In Ammoniak löst es sich reichlich auf, bei allmähligem Verdunsten des Ammoniaks scheiden sich oft ziemlich große Oktaeder von Chlorsilber aus. Sättigt man die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure, so wird das Chlorsilber von neuem gefällt. In unterschwefligsauren Alkalien löst sich Chlorsilber in großer Menge auf (§ 1121).

Chlorsilber schmilzt bei 260° zu einer hellgelben Flüssigkeit, die zu einer durchscheinenden hornartigen Masse erstarrt, welche sich mit dem Messer schneiden läßt. Bei Rothglühhitze beginnt es deutlich zu verdampfen; indessen noch zu wenig, als daß es sich sublimiren ließe. Im Sonnenlichte wird es rasch geschwärzt. Wenn man es im Wasser suspendirt und den Sonnenstrahlen aussetzt, so entwickelt sich Sauerstoffgas und nach einiger Zeit enthält die Lösung Chlorwasserstoffsäure. Trocknes Chlorsilber entwickelt im Sonnenlichte Chlorgas. In beiden Fällen zieht

Ammoniak aus dem geschwärzten Chlorsilber farbloses Chlorsilber aus, und metallisches Silber bleibt als ein schwarzes Pulver zurück.

Chlorsilber absorbirt in der Kälte eine große Menge von trocknem Ammoniakgas; die gebildete Verbindung entspricht der Formel $AgCl + 3NH^3$. Beim Erwärmen giebt diese Verbindung leicht alles Ammoniak wieder ab. Wie wir früher gesehen haben (§ 123), dient diese Verbindung zur Darstellung des flüssigen wasserfreien Ammoniaks.

Das Chlorsilber kommt auch als ein seltenes Mineral vor; es bildet Würfel oder Oktaeder, die perlgrau erscheinen, so lange sie im Innern des Gesteins eingeschlossen sind, und mehr oder weniger dunkel violett, wenn sie sich schon länger an der Oberfläche befunden haben.

Verbindung des Silbers mit Brom.

§ 1126. Das Bromsilber, AgBr, die einzige bekannte Bromverbindung des Silbers, fällt als weißer schwach gelblicher Niederschlag, wenn eine Silberoxydlösung mit Bromkalium versetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser, wie in Salpetersäure, aber leicht löslich in unterschwefligsauren Alkalien. Durch Chlor wird das Bromsilber leicht zersetzt und in Chlorsilber verwandelt. Es kommt als Mineral in gewissen mexikanischen Silbererzen vor.

Verbindung des Silbers mit Jod.

§ 1127. Jodkalium fällt aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, Jodsilber, AgJ, als einen gelbweißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Von Salpetersäure wird es etwas aufgelöst. Durch seine geringe Löslichkeit in Ammoniak unterscheidet es sich leicht von Brom- und Chlorsilber. Chlor scheidet daraus das Jod ab; auch von Chlorwasserstoffsäure wird es in Chlorsilber verwandelt. Es schmilzt vor dem Rothglühen. Vom Lichte wird es weniger leicht verändert, als Chlorsilber;

nach einiger Zeit wird es aber auch, zuerst braun, dann schwarz. In Jodkalium-Lösung ist das Jodsilber beträchtlich löslich; aus dieser Lösung krystallisirt beim Verdunsten ein Doppelsalz AgJ + KJ. Das Jodsilber ist schon an mehreren Orten mit andern Silbererzen in Krystallen des regulären Systems gefunden.

Verbindung des Silbers mit Fluor.

§ 1128. Fluorsilber wird durch Auflösen von reinem oder kohlensaurem Silberoxyd in Fluorwasserstoffsäure erhalten. Während die übrigen Haloidverbindungen des Silbers in Wasser unlöslich sind, ist das Fluorsilber sehr leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten wird die Lösung theilweise zersetzt.

Verbindung des Silbers mit Cyan.

§ 1129. Cyanwasserstoffsäure giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag von Cyansilber AgCy oder AgC^2N. Es ist unlöslich in Wasser und in verdünnter Salpetersäure. Chlorwasserstoffsäure zersetzt es und verwandelt es in Chlorsilber. Ammoniak löst es leicht auf. Die Cyanüre der Metalle lösen es ebenfalls leicht auf und geben damit krystallisirbare Doppelcyanüre.

Verbindungen des Silbers mit Kohlenstoff.

§ 1130. Bei der Zersetzung einiger Silbersalze mit organischen Säuren bleiben bestimmte Verbindungen von Silber mit Kohlenstoff zurück. Die beiden bis jetzt beschriebenen Arten von Kohlensilber entsprechen den Formeln AgC und AgC^2. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen sie wie Zunder und metallisches Silber bleibt zurück.

Bestimmung des Silbers; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1131. Das Silber wird entweder auf trocknem Wege durch Abtreiben oder Cupelliren als Metall, oder auf nassem

Wege durch Fällung als Chlorsilber bestimmt. In letzterem Falle wird die mit ein wenig Salpetersäure versetzte Lösung, am besten siedend, mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, um den Niederschlag in dichten Flocken zu erhalten, die sich dann so leicht absetzen, daß man, ohne etwas vom Niederschlage zu verlieren, die meiste Flüssigkeit klar davon abgießen kann. Um das Auswaschen zu vollenden, gießt man das Chlorsilber in eine kleine dünne Porcellanschale und füllt diese mit Wasser, welches mit etwas Salpetersäure angesäuert ist. Man erhitzt die Lösung über der Weingeistlampe zum Sieden, und rührt mit einem Glasstabe den Niederschlag auf; man läßt ihn dann wieder ruhig absetzen; die klare Lösung wird mit einer Pipette abgehoben und in ein Becherglas gebracht. Das Chlorsilber wird dann in der Schale zum zweiten Male mit heißem angesäuerten Wasser ausgewaschen, was fortgesetzt wird, bis das Auswaschen vollendet ist. Man sieht dann zu, ob sich aus dem abgegossenen Wasser kein Chlorsilber abgesetzt hat. Um das Chlorsilber zu trocknen, stellt man das Schälchen in eine andere Schale, die über der Weingeistlampe erhitzt wird. In dem so gebildeten Luftbade trocknet es vollkommen aus, ohne daß man einen Verlust durch Spritzen zu befürchten hätte. Nach dem Erkalten wird die Schale auf der Wage tarirt, das Chlorsilber ausgeleert und nun durch aufgelegte Gewichte das Gleichgewicht wieder hergestellt. Bisweilen erhitzt man das Chlorsilber vor dem Wägen zum Schmelzen. Es löst sich dann nach dem Erkalten schwierig von den Wänden der Schale ab. Dies gelingt aber, wenn man es mit etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure zum Sieden erhitzt, wo sich dann das Chlorsilber in einer Masse ablöst. Sollte noch etwas fest sitzen bleiben, so müßte man in das gesäuerte Wasser auf diese Stelle ein Stückchen blankes Zink legen; das so reducirte metallische Silber löst sich gleich ab vom Porcellan.

Man kann das Chlorsilber auch in einem fein ausgezogenen Glasrohr auffammeln; die Flocken verstopfen bald die Spitze so weit, daß kein Chlorsilber mehr durchgehen kann, ohne die Filtration der hellen Flüssigkeit zu verhindern. Sobald das Chlor-

silber völlig ausgewaschen ist, trocknet man es in diesem Rohr. Das Auswaschen muß jedenfalls an einem vor dem Sonnenlichte geschützten Orte geschehen.

§ 1132. Die Auflöslichkeit des Silbers in Salpetersäure und die Unlöslichkeit des Chlorsilbers machen die Trennung des Silbers von den bisher betrachteten Metallen sehr leicht. Nur wenn Quecksilberoxydul neben Silberoxyd in Lösung enthalten wäre, so könnte man das Silber nicht direkt durch Chlorwasserstoff oder Chlornatrium fällen, weil mit dem Chlorsilber auch Quecksilberchlorür gefällt werden würde. Man braucht diesen gemengten Niederschlag aber nur mit siedender Salpetersäure zu behandeln und ein paar Tropfen Chlorwasserstoff zuzusetzen, um das Quecksilberchlorür in Chlorid zu verwandeln und aufzulösen. Man könnte die beiden Metalle auch durch Schwefelwasserstoffgas fällen, und die gemengten Schwefelmetalle rösten, wo Schwefel und Quecksilber völlig entweichen und nur metallisches Silber zurückbleiben würde.

Der Silberhüttenproceß.

§ 1133. Die häufigsten Silbererze sind folgende:

1) Schwefelsilber, entweder rein, Silberglanz, AgS oder mit mehr oder weniger Halbschwefelkupfer Cu^2S verbunden, als Silberkupferglanz; in beiden Fällen gehören die Krystalle dem regulären Systeme an.

2) Schwefelsalze, worin das Schwefelsilber entweder allein, oder neben Halbschwefelkupfer, den elektropositiven Bestandtheil oder die Basis (Sulfobasis) bildet, während Schwefelantimon, Sb^2S^3, und Schwefelarsenik, As^2S^3, darin als elektronegativer Bestandtheil oder als Sulfid (Sulfosäure) auftreten: zu dieser Abtheilung gehören zahlreiche Mineralien: Rothgiltigerz, $3AgS.Sb^2S^3$, Rubinblende $3AgS.As^2S^3$, worin jedoch ein Theil des Schwefelarseniks, As^2S^3, durch Schwefelantimon Sb^2S^3 ersetzt ist. Aus dem Isomorphismus dieser Verbindungen ergiebt sich, daß die Sulfide von Antimon und Arsenik isomorph sein müssen. Sprödglaserz $6AgS.Sb^2S^3$, worin

zuweilen ein Theil des Antimons durch Arsenik ersetzt ist, ebenfalls ohne daß dadurch die Krystallform geändert würde. Polybasik $9(Ag.Cu^2)S.(Sb^2b.As^2)S^3$.

3) Antimonsilber, Ag^2Sb.

4) Chlor-, Brom- und Jod-Silber finden sich bisweilen in hinlänglicher Menge um als Silbererz dienen zu können.

5) Fast aller Bleiglanz und viele Kupfererze enthalten etwas Silber; aus diesen wird das meiste Silber in Europa gewonnen.

6) Gediegen Silber findet sich häufig da, wo sich silberhaltige Bleiglanz- und Kupfererz-Gänge durchsetzen, fein eingesprengt auf diesen Gängen; es kommt aber auch in beträchtlicheren Massen vor, wie z. B. in Norwegen bei Kongsberg, wo man eine 280 Kil. schwere Masse gediegenen Silbers gefunden hat.

§ 1134. Die silberhaltigen Bleierze werden zuerst auf Blei bearbeitet. Mit dem Blei wird alles Silber aus dem Erz gewonnen, und letzteres durch Abtreiben oder Cupelliren daraus abgeschieden (§ 987). Aus den silberhaltigen Kupfererzen wird zuerst Schwarzkupfer ausgebracht, dieses wird dann mit Blei legirt, durch das Saigern (§ 1067) wird daraus Silber mit Blei verbunden abgeschieden; das so erhaltene silberhaltige Werkblei gelangt dann zur Treibarbeit behufs der Silbergewinnung. Oft wird das Silber aber auch in den Kupfersteinen nach dem Amalgamations-Verfahren abgeschieden, welches bald näher beschrieben werden soll.

Sind die silberhaltigen Erze aber zu arm an Blei oder Kupfer, als daß diese Metalle daraus gewonnen werden könnten, so unterwirft man sie direkt der Amalgamation, sobald sie dazu vorbereitet sind. Man unterscheidet zwei Arten der Amalgamation: die eine bildet das Freiberger Verfahren, welches in ganz Europa angewandt wird; das zweite Verfahren ist das americanische Verfahren, welches ausschließlich in America Anwendung findet, und sich wesentlich dadurch vom sächsischen Verfahren unterscheidet, daß es kein Brennmaterial erfordert; es ist das allein anwendbare Verfahren in solchen Gegenden, wo das Holz sehr selten ist, wie in Mexiko und Südamerica.

Das Freiberger Amalgamationsverfahren.

§ 1135. Die silberhaltigen Amalgamirerze von Freiberg bestehen aus Schwefelsilber gemengt oder verbunden mit Schwefelverbindungen von Antimon, Arsenik, Eisen, Zink, u. s. w. Es ist von Wichtigkeit, daß diese Erze nicht mehr als 5% Blei und höchstens 1% Kupfer enthalten, weil diese beiden Metalle sich fast eben so leicht als das Silber amalgamiren und das Amalgam sehr teigartig machen. Man gattirt und beschickt die Erze so, daß die Beschickung 2—3 Tausendtel Silber enthält. Auch muß darin die gehörige Menge Schwefelkies vorhanden sein, damit beim Rösten die zum Gelingen erforderliche Menge von Eisenoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet wird. Sollte derselbe nicht in den Erzen selbst enthalten sein, so muß man Kies zuschlagen. Oft giebt man direkt einen Zuschlag von Eisenvitriol. Endlich setzt man auf 100 Th. Erz noch 10—12 Th. Kochsalz hinzu.

Das Gemenge wird zuerst schwach in einem Flammofen geröstet; wenn es, auf der Sohle ausgebreitet, völlig ausgetrocknet ist, so wird die Hitze zum Rothglühen gesteigert; diese wird vier Stunden lang unterhalten; es entweicht viel schweflige Säure und die Metalle oxydiren sich. Die Hitze wird nun noch verstärkt, wo dann wiederum schweflige Säure mit Dämpfen von Chlorwasserstoff und Eisenchlorid entweicht. Die Dämpfe der Säuren rühren von der Zerlegung des Eisenchlorids durch Wasserdampf her. Diese Periode des Röstens dauert nur ¾ Stunden. Das geröstete Erz wird herausgezogen und durch ein Drahtgitter gesiebt; die hiebei abgeschiedenen zusammengeballten Stücke werden zerstampft und mit 2% Kochsalz noch einmal geröstet. Das gesiebte Pulver wird nun noch durch ein feineres Sieb gesiebt und endlich alles zwischen Granitmühlsteinen, bei ganz ähnlicher Einrichtung wie in den gewöhnlichen Kornmühlen, zu einem unfühlbar feinen Mehl gemahlen, dann gebeutelt und in die Amalgamirtonnen gebracht.

Während des Röstens entwickelt sich aus dem Schwefeleisen und Schwefelkupfer schweflige Säure; gleichzeitig entstehn

Oxyde und schwefelsaure Salze. Wenn das Schwefelsilber mit den schwefelsauren Salzen von Eisen oder Kupfer erhitzt wird, so geht jenes in schwefelsaures Salz über. Kupfer und Eisen werden dabei unter Entweichen von schwefliger Säure in Oxyde verwandelt. Die schwefelsauren Salze von Kupfer und Eisen schmelzen mit dem Kochsalz vor dem Rothglühn; bei Anwesenheit von Schwefelsilber bildet dessen Schwefel mit der Schwefelsäure der Salze schweflige Säure; gleichzeitig entsteht schwefelsaures Natron, Chlorsilber, Kupferchlorür und Eisenchlorür. Läßt man dabei die Luft zutreten, so entsteht Eisenchlorid und Eisenoxyd. Schwefelarsenik und Schwefelantimon werden hiebei gleichfalls oxydirt. Alle diese Zersetzungen finden im Flammofen während des Röstens Statt, so daß man nun annehmen kann, die geröstete Masse enthält außer der quarzigen Gangart schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Manganchlorür, Chlorblei, Eisenchlorid, Kupferchlorür, Cu^2Cl, Chlorsilber und verschiedene Metalloxyde.

Die hölzernen Amalgamirtonnen (Fig. 565) sind der Quere, wie der Länge nach mit eisernen Reifen umgeben. Die Böden sind mit gußeisernen Scheiben belegt, auf denen sich zwei Zapfen befinden, die genau nach der Richtung der Achse der Tonne stehen. Auf dem einen Boden ist das Zahnrad r r″ befestigt, welches in das große Zahnrad r r′ (Fig. 566 und 567) eingreift; dies letztere ist auf dem Wellbaume A B befestigt, und wird von einem Wasserrade in Bewegung gesetzt. Jede Tonne hat die Oeffnung a; sie wird mit einem Spund verschlossen, welcher durch einen eisernen Bügel befestigt wird. In den Spund ist ein Loch gebohrt, das durch einen hölzernen oder eisernen Stöpsel geschlossen wird. Von den beiden Balken, worin sich die Zapfenlager befinden, liegt einer fest, der andere ist aber beweglich mittelst der Schraube V, so daß man das Rad r r″ jeder Tonne in Gang

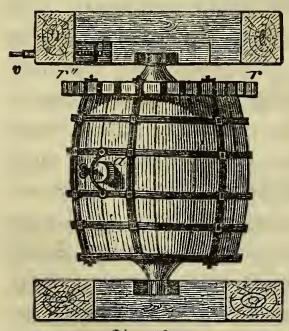


Fig. 565.

oder in Ruhe setzen kann, ohne die anderen Tonnen deshalb hemmen zu müssen. Zu jeder Seite des Wellbaums A B liegen nämlich mehrere Tonnen C, C, die zu zweien in ein und dasselbe Zahnrad r r′ eingreifen. Ueber jeder Tonne liegt ein Kasten E, worin sich das gebeutelte Erz befindet. Ein lederner Schlauch f, der in der Mündung a der Tonne befestigt ist, dient zum Einfüllen des Erzes. Die Behälter D über den Tonnen fassen das zu einer Füllung erforderliche Wasser. Unter den Tonnen befinden sich die Recipienten m n m′, welche nach beendigter Arbeit das Ganze aufnehmen.

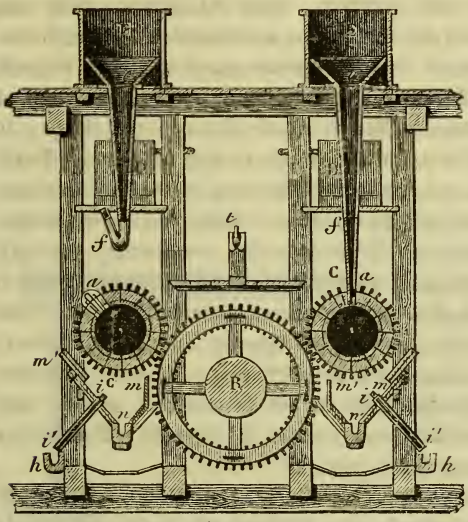


Fig. 566.

Zuerst läßt man in jede Tonne 150 Liter Wasser fließen; dann kommt das im Kasten E enthaltene gebeutelte Erz hinzu, etwa 500 Kil. Man setzt nun noch 50 Kil. zerschnittenes Eisenblech hinzu. Die Spundöffnung wird geschlossen, und wenn alle Fässer gefüllt sind, läßt man dieselben langsam 2 Stunden lang drehen. Darauf prüft man den Inhalt. Wenn der Teig zu dick ist, setzt man etwas Wasser zu; zeigt sich die Masse aber zu dünnflüssig, so wird etwas geröstetes Erz zugesetzt. Man

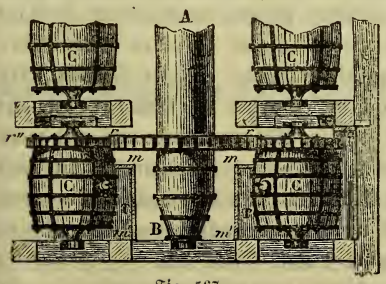


Fig. 567.

gießt dann 250 Kil. Queckſilber in jede Tonne, und läßt die Tonne 20 Stunden drehen und zwar mit 20 Umdrehungen in der Minute. In Folge der nun eintretenden Prozeſſe erhöht ſich die Temperatur ſehr merklich. Nach 20 Stunden füllt man die Tonnen vollſtändig mit Waſſer an, und läßt ſie dann 2 Stunden lang nur 8 Drehungen in der Minute machen. Dies bezweckt und bewirkt eine Scheidung des Amalgams von dem nun dünner gewordenen Schlamme. Man ſtellt die Tonnen zur Ruhe, ſo daß ihr Spund auf den unteren Rand zu ſtehen kommt. Durch den kleinen Stöpſel des Spundes läßt man dann das Amalgam in den Behälter m n m′ ausfließen; ſobald Schlamm auszufließen anfängt, wird der Stöpſel wieder aufgeſteckt. Mittelſt des kleinen Anſatzrohres i i′ fließt das Queckſilber in die Rinne h und gelangt von da in einen beſonderen Sammelbehälter. Man dreht die Tonne halb, ſo daß der Spund nach oben kommt; dieſer wird herausgezogen und die Oeffnung a wieder nach unten gerichtet. Der Schlamm fließt in den Recipienten m n m′ und von da in große Behälter des unteren Stockwerks. Das Eiſenblech bleibt auf einem Roſte zurück.

Wie erwähnt läßt man die Tonnen vor Zuſatz des Queckſilbers drehen; dies bezweckt, das Eiſenchlorid durch das metalliſche Eiſen in Eiſenchlorür zu verwandeln. Wenn man das Queckſilber gleich Anfangs zuſetzte, ſo würde dieſes auf das Eiſenchlorid wirken und dadurch Eiſenchlorür und Queckſilberchlorür, Hg^2Cl entſtehen, welches letztere im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr zerſetzt werden und ſo einen bedeutenden Verluſt an Queckſilber veranlaſſen würde. Dieſer Verluſt wird vermieden, wenn das Eiſenchlorid vorher zu Chlorür reducirt wird. Das Chlorſilber löſt ſich im Chlornatrium auf und wird vom Eiſen zerſetzt, das reducirte Silber amalgamirt ſich mit dem Queckſilber. Aber auch Chlorblei und Kupferchlorür werden vom Eiſen metalliſch gefällt und vom Queckſilber aufgenommen. Bei jeder Arbeit löſt ſich etwa 1 Kil. Eiſen auf.

Der Schlamm aus den Amalgamirfäſſern kommt in große Bottiche, wo er unter Zuſatz von mehr Waſſer durch Rührſpatel, die auf einer vertikalen Achſe ſtehen, aufgeſchlämmt

wird. Diese Bottiche sind zum Ablassen des schlammmigen Wassers mit Löchern in verschiedener Höhe versehen. Das Amalgam, was sich am Boden der Bottiche noch abscheidet, wird dem übrigen zugesetzt.

Das flüssige Amalgam wird nun durch Säcke aus Zwillich filtrirt; das durchlaufende Quecksilber enthält nun sehr wenig fremdes Metall; dagegen bleibt in den Säcken ein Amalgam-Teig zurück, der nahezu auf 5 Th. Quecksilber 1 Th. Silber mit fremden Metallen gemengt enthält. Dies Amalgam wird nun destillirt. Der einfachste hiezu angewandte Apparat ist folgender: in ein gußeisernes Rohr a b (Fig. 568), was bei a geschlossen ist, bringt man 150 Kil. Amalgam. Um das offene Ende b dieses Rohrs wird das knieförmige Zwischenstück c d e angepaßt, dessen kurzer Arm e in das Blechrohr fg mündet, welches mit seinem unteren Rande nur eben in das Wasser des Recipienten V eintaucht. Das Rohr a b wird allmählig bis zum Rothglühen erhitzt. Silber mit mehr oder weniger Blei gemengt, bleibt im Rohr a b zurück. Das zur Reinigung dieses Silbers folgende Feinbrennen wird bald beschrieben werden.

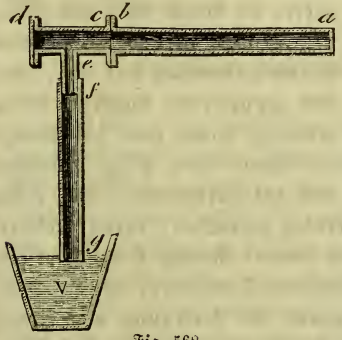


Fig. 568.

Amalgamation der Kupfersteine auf den Mansfeldschen Hütten.

§ 1136. Die früher genannten letzten Kupfersteine (§ 1066) werden gestampft, gesiebt und zwischen Granitplatten zu einem unfühlbar feinen Pulver gemahlen. Dies Mehl wird mit wenig Wasser benetzt und im Flammofen geröstet. Diese Oefen, wovon Fig. 569 einen Vertikal-Durchschnitt zeigt, haben meistens 2 Stockwerke; in den darüber liegenden Kammern setzt der Luftstrom den Staub und das Sublimirte ab. Der Stein wird zu-

erst im oberen Raume B geröstet, während im unteren, A, eine früher in B schon vorbereitete Masse geröstet wird. Eine Röstpost beträgt etwa 200 Kil., die in dünner Lage auf der Heerdsohle ausgebreitet werden. Die Temperatur darf nie so hoch steigen, daß die Masse zum Sintern kommt, weil das Rösten dann sehr schwierig von Statten gehn würde. Der Arbeiter wendet die Masse mit einem eisernen Rechen häufig um. Nach etwa 3 Stunden ist die Röstung vollendet; die Masse wird mit eisernen Krücken herausgezogen, mit 9—10% Kochsalz und 10% sehr fein gepulvertem Kalkstein innig gemengt, wobei man das Ganze mit Wasser zum Teige anmengt und gut durchknetet. Die recht gleichartige Masse wird in Dörröfen getrocknet, darauf wieder fein gemahlen und nun wieder im unteren Raume B dem zweiten Rösten bei einer natürlich viel höheren Temperatur unterworfen. Der Zuschlag von Kalkstein bezweckt die Zersetzung von etwas schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenoxydul, die sonst bei der Amalgamation in zu großer Menge vorhanden sein und einen Verlust von Quecksilber veranlassen würden. Wenn der Arbeiter die Masse für gehörig vorbereitet hält, so probirt er etwas Röstmehl, indem er es mit Wasser und Quecksilber knetet; nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Amalgam ab, nach dessen Beschaffenheit der Arbeiter beurtheilt, ob er noch etwas Salz oder Kalk oder geröstetes Steinmehl zusetzen muß. Das zweite Rösten dauert kaum 1½—2 Stunden.

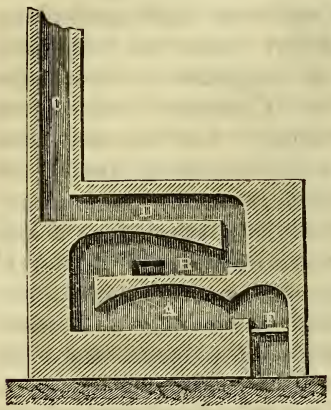


Fig. 569.

Die so vorbereitete Masse kommt nun in ganz ähnliche Amalgamirtonnen, wie in Freiberg. In jede Tonne kommen 500 Kil. Röstmehl, 150 Liter heißes Wasser und 40 Kil. Schwarzblechschnitzel. Nachdem die Tonnen etwas gelaufen sind, setzt man 150 Kil. Quecksilber zu. Darauf laufen die Tonnen

14 Stunden mit einer Geschwindigkeit von 15 Umdrehungen in der Minute. Nun bringt man noch 100 Liter Wasser in jede Tonne, und läßt dieselbe noch einige Zeit langsam fortgehen zur Abscheidung des Amalgams. Man verfährt dann ganz ähnlich weiter, wie in Freiberg.

Nach der vollständigen Abscheidung erhält man einen Absatz von kupferhaltigen Substanzen; diese Masse wird mit 15% Thon zu linsenförmigen Broden verarbeitet, die nach dem Trocknen in einem Schachtofen mit Quarzzuschlag verschmolzen werden. Das erhaltene Schwarzkupfer wird dann zur Gaare gebracht (§ 1068). Die Behandlung des Silberamalgams ist dieselbe wie zu Freiberg.

Die amerikanische Amalgamation.

§ 1137. Die wichtigsten Silberminen Amerika's sind die von Chili und Mexiko. Die dortigen Erze sind: gediegen Silber, Schwefelsilber, entweder rein oder mit Schwefelarsenik und Schwefelantimon verbunden, Chlorsilber u. s. w. Meistentheils sind diese Substanzen so fein eingesprengt in der Gangart, daß man sie kaum darin erkennen kann. Die Erze werden gepocht, in Mühlen fein gemahlen, und auf einer mit Steinen belegten Flur zu Haufen von 500—600 Centnern aufgestürzt. Die Masse wird mit Wasser benetzt und mit 2—5% Chlornatrium versetzt, worauf man sie von Pferden oder Maulthieren zu einem gleichförmigen Teige durchstampfen läßt. Nach einigen Tagen setzt man diesem Teige ½—1% Magistral zu. Dies Magistral ist gerösteter Kupferkies, der 8—10% schwefelsaures Kupferoxyd enthält, wodurch seine Wirkung bedingt zu sein scheint. Man läßt die Thiere wieder stampfen und setzt dann die erste Portion Quecksilber zu. Wenn dies in die Masse gehörig eingeknetet ist, so wird eine kleine Probe der Masse in einer hölzernen Mulde abgeschlämmt, um das gebildete Amalgam abzuscheiden. Aus dem Ansehen des Amalgams ergiebt sich, ob Kalk oder Magistral zugesetzt werden muß. Wenn das Amalgam eine graue Oberfläche zeigt und die einzelnen Theile desselben sich

leicht zu einer Masse vereinigen, so ist dies ein Zeichen für den guten Gang der Arbeit. Wenn sich die Theile des Amalgams aber nicht gern vereinigen wollen, wenn es zugleich sehr dunkel gefärbt ist und braune Flecken zeigt, so ist zuviel Magistral zugesetzt und man sagt der Teig ist zu heiß. Wollte man die Arbeit so fortsetzen, so würde man viel Quecksilber verlieren; es wird deshalb sogleich Kalk zugesetzt, der einen Theil des schwefelsauren Kupferoxydes und des entstandenen Kupferchlorides zersetzt. Wenn aber das Quecksilber noch seine volle Flüssigkeit besitzt, so zeigt dies an, daß die Zersetzung noch gar nicht im Gange ist, der Teig ist zu kalt; es wird dann noch Magistral zugesetzt. Nach etwa 14 Tagen hat sich die erste Portion Quecksilber mit soviel Silber verbunden, daß es in ein breiiges Amalgam verwandelt ist. Man setzt nun die zweite Portion zu, und wenn diese mit dem Teige gehörig verarbeitet ist, die dritte und letzte Portion. Die obige Probe in Betreff des Ganges wird übrigens häufig wiederholt. Die ganze Arbeit dauert 2—3 Monate, je nach der Beschaffenheit des Erzes und nach der Temperatur. Wenn man sie als beendigt erkennt, so wird die Masse mit Wasser verdünnt und das Amalgam abgeschieden; dieses wird durch Zwillich filtrirt und das zurückbleibende feste Amalgam destillirt. Man verliert bei dem amerikanischen Verfahren auf 1 Th. des so erhaltenen Silbers meistens 1,3 Th. Quecksilber.

Die Theorie dieser Operation ist folgende: Aus dem Chlornatrium und dem zugesetzten schwefelsauren Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorid, $CuCl$, und schwefelsaures Natron. Das metallische Silber zersetzt das Kupferchlorid, indem sich Kupferchlorür, Cu^2Cl, und Chlorsilber bildet. Das Kupferchlorür löst sich in Chlornatrium und wirkt auf das Schwefelsilber, wodurch Chlorsilber und Schwefelkupfer entstehen. Das Quecksilber zersetzt nun das im Kochsalz gelöste Chlorsilber; es wird Quecksilberchlorür und metallisches Silber gebildet, letzteres vereinigt sich dann mit dem noch übrigen Quecksilber. Bei diesem, wie bei dem Freiberger Amalgamations-Verfahren ist es von Wichtigkeit, daß kein Kupferchlorid überschüssig vorhanden bleibt,

weil dadurch noch mehr Quecksilber in Chlorür verwandelt und verloren werden würde. Sollte es überschüssig vorhanden sein, so muß man Kalk zusetzen. Das Kupferchlorür Cu^2Cl übt aber keinen nachtheiligen Einfluß.

Das Feinbrennen des Silbers.

§ 1138. Sowohl das durch die Treibarbeit erhaltene Blicksilber, als auch das durch den Amalgamations-Proceß erhaltene Ausglühsilber muß noch dem Feinbrennen unterworfen werden, nämlich einer Schmelzung unter dem Einflusse eines Luftstromes, der die fremden Metalle oxydirt. Der hiezu dienende Schmelzofen ist ein gußeiserner halbkugliger Kessel, der mit einer dicken Schicht von Mergel oder Holzasche ausgestrichen ist: in diese capellenartige poröse Bekleidung, den Test, ziehen die Oxyde der fremden Metalle. Der Test wird voll Holzkohlen gethan und auf diese das unreine Silber gelegt. Die Verbrennung wird durch ein Gebläse gefördert, welches zugleich die zur Oxydation nöthige Luft liefert. Wenn das Silber in der Capelle geschmolzen ist, so läßt man den Wind auf das Metall spielen, bis sich an seiner Oberfläche keine Flecken mehr bilden. Bei zu starkem Kupfergehalte im unreinen Silber wird dasselbe unter Zusatz von etwas Blei auf dem Test feingebrannt. Das so erhaltene Feinsilber, Brandsilber, darf höchstens $\frac{1}{100}$ fremde Metalle enthalten.

Silberlegirungen.

§ 1139. Das Silber wird nur selten im reinen Zustande angewandt, weil bei der Weichheit des reinen Silbers die daraus gearbeiteten Gegenstände rasch abgenutzt und leicht die Schärfe der Conturen verlieren würden. Man legirt das Silber gewöhnlich mit etwas Kupfer, wodurch es sehr an Härte gewinnt; erst bei einem sehr starken Zusatze von Kupfer nimmt die Legirung eine deutliche gelbe Farbe an, Silber mit $\frac{1}{8}$ Kupfer legirt ist noch weiß; aber freilich hat es nicht die rein weiße Farbe des reinen Silbers; man sucht dann das reine Silberweiß auf der Oberfläche von Schmucksachen durch eine besondere Arbeit, das Weißsieden oder Blanksieden, hervorzubringen. Zu

diesem Zwecke wird das Stück zum Dunkelrothglühen erhitzt, um das Kupfer an der Oberfläche zu oxydiren, worauf es sogleich in Wasser getaucht wird, was mit Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuert ist; das gebildete Kupferoxyd wird dadurch ausgezogen. Natürlich wird die ganze Oberfläche dadurch matt, weil nun die einzelnen Silbertheilchen so zu sagen von einander getrennt sind; durch das Poliren mit dem Glättstahl wird aber der Glanz leicht wieder hergestellt.

Die Silberlegirungen, welche zu Münzen, zu Silbergeräth und Juwelierarbeiten angewandt werden, müssen einen festbestimmten Gehalt an Silber, Feingehalt, haben; auf den Arbeiten der Silberarbeiter muß in den meisten Ländern dieser Feingehalt durch einen Stempel angegeben sein.

Für das französische Silbergeld ist der gesetzliche Feingehalt $^{900}/_{000}$, d. h. es muß 900 Th. Silber auf 100 Th. Kupfer enthalten. Da es aber schwierig wäre stets genau den gleichen Feingehalt durch direktes Zusammenschmelzen beider Metalle zu erzielen, so duldet es das Gesetz, wenn der Feingehalt bis zu $^{3}/_{000}$ unter oder über dem gesetzlichen ist. Eine Legirung von 897 Silber und 103 Kupfer wird also noch angenommen, bestände sie aber aus 896 Silber und 104 Kupfer, so dürfte sie nicht zugelassen werden; ebenso wenig, wenn darin mehr als 903 Silber enthalten wäre; es wäre dann vortheilhaft sie mit etwas Kupfer umzuschmelzen, und sie so auf den gesetzlichen Feingehalt zu bringen.

Die Silber-Medaillen müssen $^{950}/_{000}$ Feingehalt haben, wobei ebenfalls die erlaubte Schwankung $^{3}/_{000}$ über oder unter die Norm beträgt.

Für Silbergeräth ist der gesetzliche Feingehalt $^{950}/_{000}$ — $^{945}/_{000}$.

Für kleinere Silbersachen und Schmucksachen ist bestimmt $^{800}/_{000}$ — $^{795}/_{000}$.

Um Silbersachen zu löthen, nimmt man eine Legirung aus 667 Th. Silber, 233 Th. Kupfer und 100 Th. Zink.

§ 1140. Sehr viele Vasen u. dgl. werden aus Kupfer gemacht, was mit einem Silberblättchen belegt ist; der Fein-

gehalt der Plattirung oder des Blattsilbers ist auf $\frac{1}{20}$ bestimmt; das plattirte Silber soll also $\frac{19}{20}$ Kupfer und $\frac{1}{20}$ Silber enthalten; indessen wird es auch mit noch weniger Silber verarbeitet. Die plattirten Kupferbleche erhält man folgendermaßen: ein Kupferblech wird zuerst mit einem scharfen Eisen glatt geschabt, dann durch Eintauchen in eine starke Lösung von salpetersaurem Silberoxyd leicht versilbert; worauf man sie mit einem gleich großen Blatte von Silber bedeckt, welches $\frac{1}{20}$ vom Kupfer wiegt. Das Ganze wird im Ofen zum Dunkelrothglühen erhitzt und nun unter ein Walzwerk gebracht, bis das plattirte Blech die gewünschte Dicke erreicht hat. Die beiden Metalle haften dann so fest auf einander, daß sie nicht mehr mechanisch getrennt werden können.

Statt der plattirten Waaren sind jetzt vielfach die aus reinem Kupfer oder aus Kupferlegirungen gearbeiteten, und nach dem unten beschriebenen Verfahren versilberten, in Gebrauch gekommen.

Das Probiren der Silberlegirungen.

§ 1141. Für eine nothwendige und erfolgreiche Controlle der Regierung beim Ausmünzen des Silbers, und bei der Verarbeitung von Silbergeräth, ist eine rasche und genaue Bestimmungsmethode des Feingehaltes der Legirungen eine wichtige Forderung. Das Probiren des Silbers kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden: das erste und das älteste ist die Cupellation, das zweite ist die Analyse auf nassem Wege. Dies letzte Verfahren liefert viel genauere Resultate, und hat in Frankreich bei allen Probirbehörden des Staates die Cupellation verdrängt.

Das Probiren durch Cupellation.

§ 1142. Die Analyse der Legirungen von Silber und Kupfer mittelst Cupellation stützt sich auf die Eigenschaft des Silbers, sich nicht zu oxydiren, wenn man es an der Luft schmelzend erhält und sich dabei fast gar nicht zu verflüchtigen.

Das Kupfer wird unter diesen Umständen oxydirt und in Oxydul Cu^2O verwandelt; zu seiner Abscheidung ist aber erforderlich, daß man der Legirung noch etwas Blei zusetzt, was bei seiner Oxydation schmelzende Glätte bildet, worin sich das Kupferoxydul auflöst. Dies Abtreiben geschieht in einer Kapelle (Fig. 570), nämlich in einer porösen und dickwandigen Schale aus Knochenasche, die man, mit etwas Wasser zum steifen Teig angefeuchtet, in die Form drückt, deren Vertikaldurchschnitt Fig. 571 zeigt. Das geschmolzene Bleioxyd dringt mit den übrigen Metalloxyden, welche es aufgelöst enthält, in die Kapelle und zuletzt bleibt auf der Kapelle nur ein Korn von Feinsilber. Eine Kapelle von Knochenasche kann ungefähr ihr gleiches Gewicht an Bleioxyd absorbiren.

Fig. 570.

Fig. 571.

Die Menge des Bleies, welches man behufs einer leichten Cupellation der Legirung zuzusetzen hat, hängt von dem Kupfergehalte derselben ab; je mehr Kupfer vorhanden ist, um so mehr Blei ist nöthig, weil das Blei in so überwiegender Menge vorhanden sein muß, daß das Bleioxyd, nachdem es das gleichzeitig entstandene Kupferoxydul aufgelöst hat, stets noch hinreichend leicht flüssig bleibt, um von der Kapelle rasch eingesogen zu werden. Wenn dies Einsaugen nicht Statt findet, so bedeckt sich das Metall bald mit Oxyd und die weitere Oxydation hört auf; man sagt dann: die Probe ist *ertränkt*.

Bei der Cupellation wird zum Silberprobiren gewöhnlich ein Gramm Legirung genommen. Für den vom Kupfergehalte bedingten Bleizusatz hat die Erfahrung folgende Verhältnisse als zweckmäßig ergeben:

1000 Th. Metall enthalten:		Die Cupellation von 1 Gramm des Metalles erfordert:	
1000 Th.	Silber	0,5 Gr.	Blei.
950 „	„	3 „	„
900 „	„	7 „	„
800 „	„	10 „	„
700 „	„	12 „	„

600	Th. Silber	14 Gr. Blei.	
500	„ „		
400	„ „		
300	„ „	16—17	„
200	„ „		
100	„ „		
	reines Kupfer		

Meistens kennt man annäherungsweise schon den Feingehalt der zu probirenden Legirungen, um danach den Bleizusatz bestimmen zu können. Unter dem zuzusetzenden Blei muß sich auch immer ein dünnes Blättchen zum Einwickeln der Probe befinden.

Der Cupellationsofen ist in Fig. 572 und 573 dargestellt. Fig. 573 zeigt ihn im Vertikal-Durchschnitt. Der wichtigste

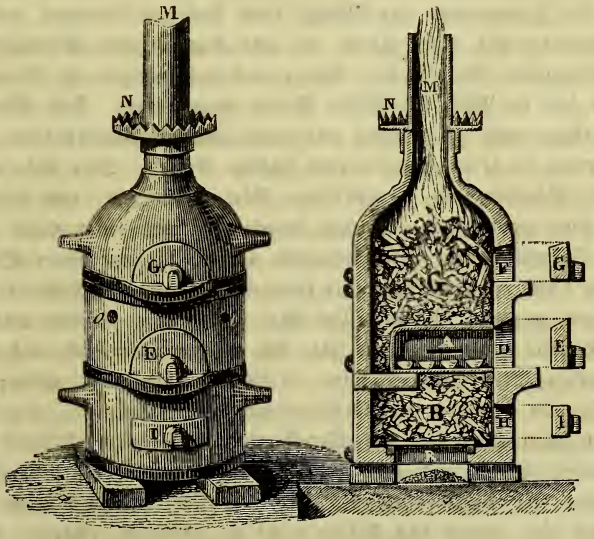


Fig. 572. Fig. 573.

Theil des Ofens ist die Muffel A. Dies ist ein Halbcylinder (Fig. 574) aus Thon gebrannt, an beiden Enden verschließbar.

Fig. 574.

Die Muffel liegt so im Ofen, daß man sie vollständig mit Kohlen umgeben kann. Ihre Oeffnung paßt genau auf die Oeffnung des Ofens. Die Seitenwände der Muffel haben Längsspalten, um der äußeren Luft den Durchzug zu gestatten, welche durch die Muffelthür eintritt und durch die Spalten in den Zug des Ofens abzieht. Es zieht also ein beständiger sehr oxydirender Luftzug durch die Muffel. Gewöhnlich wird auf den Feuerraum zur Beförderung des Zuges noch ein Rohr **M** aus starkem Schwarzblech aufgesetzt, um den Zug zu befördern.

Der Ofen wird durch die Thüre bei **F** ganz mit Holzkohlen angefüllt. Die frischen Kapellen werden auf den Kranz **N** zum Trocknen gestellt. Man stellt sie dann in großer Zahl symmetrisch in die Muffel, schließt deren Oeffnung **D** durch die Thür **E**, um die Temperatur der Muffel sehr hoch zu bringen; darauf trägt man mit einer Zange in jede Kapelle eine Portion des zuzusetzenden Bleies ein. Wenn dies geschmolzen ist, so wird auch die in Blei gewickelte Probe dazugelegt. Die Metalle schmelzen rasch zusammen, und nach einigen Minuten bildet die Legirung in jeder Kapelle eine flüssige Kugel. Bald sieht man weiße Dämpfe von metallischem Blei aufsteigen, das sich an der Luft oxydirt; die Kugel bedeckt sich mit einer Haut und mit Tröpfchen von geschmolzenem Oxyd, die auf ihrer Oberfläche rasch umhertreiben und fortwährend von der Kapelle eingesogen werden. Wenn alles Blei und Kupfer oxydirt und in die Kapelle gezogen ist, so zeigt sich an der Oberfläche des nun feingebrannten Silbers keine treibende Bewegung mehr; es erfolgt im Kleinen die Erscheinung des *Blickens*, die wir schon beim Abtreiben des Werkbleies im Großen (§ 987) beschrieben haben und hier in ganz ähnlichen Verhältnissen begründet ist. Man rückt nun die Kapellen langsam nach der Thüre hin, damit das Silber nicht zu plötzlich erstarrt. Wie wir oben (§ 1115) gesehen haben, absorbirt das reine Silber an der Luft eine gewisse Menge von Sauerstoff, der sich bei plötzlichem Erkalten mit Heftigkeit in dem Erstarrungs-Augenblicke entwickelt; dabei wird aber gewöhnlich etwas Silber fort-

geschleudert, man sagt dann, das Silber *spratzt*. Es ist dem Silberkorn leicht anzusehn, ob es gespratzt hat, weil es dann nicht gerundet erscheint, sondern einen pilzförmigen Auswuchs an der Stelle zeigt, wo das Spratzen Statt fand. Die Proben, welche gespratzt haben, müssen verworfen werden, weil sie den Feingehalt zu niedrig angeben.

Bei einer brauchbaren Probe muß das Silberkorn nur schwach an der Kapelle anhängen; seine untere Fläche muß eben, wenn auch matt, seine obere Fläche glänzend und ohne Runzeln erscheinen. Wenn die Oberfläche glanzlos und gestreift ist, so hat die Probe entweder gespratzt, oder sie ist nicht völlig feingebrannt, weil die Temperatur zu hoch war, oder weil es an Blei gefehlt hat.

§ 1143. Die Temperatur des Ofens ist von wesentlichem Einfluß auf das Ergebniß der Cupellation, wodurch dieses einer gewissen Unsicherheit ausgesetzt ist. Der Probirer muß nämlich seinen Weg mit großer Gewandtheit zwischen zwei Klippen zu finden wissen. Giebt er zu starke Hitze, so bleibt die Cupellation unvollständig, zugleich wird noch durch Verdampfung Silber verloren, und ein wenig Silber geht mit der dann sehr leicht flüssigen Glätte in die Kapelle. Giebt er aber zu schwache Hitze, so findet freilich ein geringerer Verlust an Silber statt, aber bei dem unvollständigen Abtreiben bleibt das Korn bleihaltig. Diese beiden Fehlerquellen treten zugleich bei allen Proben auf und heben sich gegenseitig mehr oder weniger vollständig in ihren Einflüssen auf. Je nachdem die eine oder die andere vorherrschend wirksam war, wird der Feingehalt zu niedrig oder zu hoch gefunden.

Der Probirer muß deßhalb seinen Ofen immer möglichst gleichförmig heizen; er muß dann eine Corrections-Tabelle entwerfen, die ihm für jede Legirung die Correction angiebt, welche bei dem gefundenen Feingehalte anzubringen ist, um ihn genau zu machen. Um diese Tabelle anzufertigen, werden aus reinem Silber und Kupfer Legirungen nach bekannten Verhältnissen zusammengeschmolzen und mit der gehörigen Menge von Blei cupellirt. Diese Tabelle gilt aber allein für den Probirer, der

sie angefertigt hat und stets mit demselben Ofen arbeitet. Zu größerer Sicherheit muß der Probirer seine Tabelle, sein Verfahren und seinen Ofen durch Cupellation einer Legirung von bekannter Zusammensetzung prüfen, und falls die Ergebnisse der neuen Controll-Proben nicht mit denen der früheren stimmten, die Corrections-Tabelle einer völligen Revision unterwerfen. Es folgt hier die in der Münze von Paris für die bei der Cupellation erhaltenen Silberkörner angenommene Correctionstabelle:

Wirklicher Feingehalt:	Gefundener Feingehalt:	Verlust; also der Betrag, um welchen der gefundene Feingehalt erhöht werden muß, um den wirklichen zu erhalten:
1000	998,97	1,03
950	947,50	2,50
900	896,00	4,00
850	845,85	4,15
800	795,70	4,30
750	745,48	4,52
700	695,25	4,75
650	645,29	4,71
600	595,32	4,68
550	545,32	4,68
500	495,32	4,68
400	396,05	3,95
300	297,40	2,60
200	197,47	2,53
100	99,12	0,88.

Wenn die Cupellation mit der gehörigen Sorgfalt ausgeführt wird, so kann man eine Genauigkeit von 2—3 Tausendtel erreichen.

Das hiebei angewandte Blei muß möglichst silberfrei sein; es heißt im Handel *Probirblei*; jedenfalls muß sich der Probirer von der Reinheit desselben überzeugen. Gewöhnlich werden zu diesem Zwecke 50 Gr. Blei der Cupellation unter-

worfen und das kleine Silberkorn gewogen, was zurückbleibt. Bei allen Proben wird hernach auch für den Silbergehalt des Probirbleies die erforderliche Correction angebracht.

Das Probiren auf nassem Wege.

§ 1144. Das Probiren von Silberlegirungen auf nassem Wege besteht in der Fällung des aufgelösten Silbers als unlösliches Chlorsilber mittelst einer titrirten Auflösung von reinem Chlornatrium. Da sich das gefällte Chlorsilber beim Umschütteln und bei Anwesenheit eines geringen Ueberschusses an Salpetersäure leicht zusammenballt und absetzt, so läßt sich bei dem allmähligen Zusatze der Salzlösung leicht bestimmen, wann das Silber vollständig ausgefällt ist. Die zur Fällung dienende Lösung von Chlornatrium ist von der Stärke, daß zur genauen Fällung von 1 Gr. reinem Silber gerade 1 Cubikdecimeter erforderlich ist. Um den Silbergehalt einer Legirung zu bestimmen wird 1 Gr. der Legirung in 5—6 Gr. Salpetersäure gelöst; die Salzlösung befindet sich in einer graduirten Bürette, und aus dieser wird sie vorsichtig der Silberlösung zugesetzt, bis der letzte Tropfen der Salzlösung keinen Niederschlag mehr giebt. Nach dem jedesmaligen Zusatze von Salzlösung wird die Flasche mit der Silberlösung heftig umgeschüttelt, damit sich der Niederschlag ansammelt und die Flüssigkeit klärt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter von Salzlösung, welche zur vollständigen Fällung des Silbers verbraucht wurden, giebt den Feingehalt der Legirung an.

Dies Verfahren wird viel einfacher und schärfer, wenn man den Feingehalt der Legirung annäherungsweise schon kennt, wie bei Münzen und Silbergeräthen. Man bedient sich nämlich in diesem Falle zweier Lösungen von Chlornatrium; die erste, die Normallösung, ist von solcher Concentration, daß zur Fällung von 1 Gr. reinem Silber genau 1 Deciliter erfordert wird; die zweite Lösung ist zehnmal schwächer als die Normallösung, so daß von derselben 1 Liter erfordert wird, um 1 Gr. reines Silber aus seiner Lösung zu fällen. Man nennt diese

zweite die Decimallösung. Bisweilen wendet man noch eine dritte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd an, von der 1 Liter gerade 1 Gramm Silber aufgelöst enthält.

Gesetzt es handle sich nun um die Bestimmung des Feingehaltes in einer Münze. Man weiß, daß diese Legirung gesetzlich mindestens $^{897}/_{1000}$ Silber enthalten muß. Unter der Annahme, daß sie nur $^{896}/_{1000}$ enthalte, würde in 1,116 Gr. der Legirung 1 Gr. Silber enthalten sein. Man wägt genau 1,116 Gr. der Legirung ab und übergießt sie in einer Flasche, die mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschließbar ist, mit 5—6 Gran reiner Salpetersäure; in die erhaltene Auflösung schüttet man 1 Deciliter der Normallösung von Chlornatrium. Wenn der Feingehalt der Münze genau $^{896}/_{000}$ beträgt, wie es angenommen war, so müßte dann das Silber vollständig gefällt worden sein, und die Lösung dürfte kein überschüssiges Chlornatrium enthalten. Ist der Feingehalt höher, so ist noch Silber in der Lösung geblieben; ist er niedriger, so ist das Silber nicht nur vollständig ausgefällt, sondern es findet sich noch überschüssiges Chlornatrium in Lösung. Um darüber zu entscheiden, wird die verschlossene Flasche heftig geschüttelt, um die Flüssigkeit zu klären. Wenn letzteres erreicht ist, setzt man 1 Cubikcentimeter der Salz-Decimallösung hinzu, wodurch $^1/_{000}$ Silber gefällt werden kann. Wenn ein Niederschlag entstanden ist, so schüttelt man stark um und setzt zu der geklärten Flüssigkeit noch 1 Cub. Centimeter derselben Salz-Decimallösung. Entsteht nochmals ein Niederschlag, so wird nach wiederholtem Umschütteln der geklärten Flüssigkeit wieder 1 Cub. Centimeter der Salz-Decimallösung zugesetzt; man fährt so fort, bis sich die Silberlösung auf Zusatz des letzten Cubikcentimeters nicht mehr trübt. Gesetzt bei Zusatz des fünften Cubikcentimeters sei noch ein Niederschlag entstanden; bei Zusatz des sechsten sei aber die Lösung klar geblieben, so kann man schließen, daß nach der Ausfällung von 1 Gr. Silber mittelst 1 Cubikdecimeter Salz-Normallösung die Flüssigkeit wenigstens noch $^1/_{000}$ Silber enthielt. Da der fünfte Cubikcentimeter der Salz-Decimallösung noch einen Niederschlag hervorbrachte, der sechste aber nicht

mehr, so konnte sie höchstens $^{5}/_{000}$ Silber enthalten, nimmt man also dafür 4½ Tausendtel als den wahren Gehalt an, so ist man sicher, daß dies bis auf ½ Tausendtel genau ist. Der wahre Gehalt der Legirung ist danach 896+4½, also 900½ Tausendtel.

Wenn schon der erste Cub. Centimeter der Salz-Decimallösung in der Silberlösung keinen Niederschlag mehr giebt, nachdem der letzteren ein Cub. Decimeter der Salz-Normallösung zugesetzt war, so kann die Legirung keinen höheren Gehalt als $^{899}/_{000}$ haben und diese Probe kann dann nicht gebraucht werden, oder man muß sich der Silber-Decimallösung bedienen; von dieser wird zuerst 1 Cub. Centimeter zugesetzt, um den schon vorher überschüssig zugesetzten Cub. Centimeter der Salz-Decimallösung gerade auszufällen. Wenn sich die Flüssigkeit nach dem Umschütteln geklärt hat, so setzt man wieder 1 Cub. Centimeter Silber-Decimallösung hinzu; entsteht ein Niederschlag, so schüttelt man um und fügt noch 1 Cub. Centimeter hinzu, und fährt so fort, bis sich beim Zusatz der Silberlösung kein Niederschlag mehr bildet. Gesetzt die drei ersten zugesetzten Cub. Centimeter der Silberlösung hätten noch jedes Mal einen Niederschlag gegeben, der vierte aber nicht mehr, so ist es wahrscheinlich, daß schon der dritte nicht mehr vollständig erforderlich war; wir nehmen an, er sei nur zur Hälfte zersetzt, so wären 2½ Cub. Centimeter Silber-Decimallösung nöthig gewesen, um die überschüssig zugesetzte Salz-Normallösung zu zersetzen. Von dem in der Legirung angenommenen Gehalte von $^{899}/_{000}$ müssen also 2½ Tausendtel abgezogen werden und der wirkliche Feingehalt ergiebt sich zu $\frac{893,5}{1000}$.

Für die Laboratorien der Münzen, wo täglich zahlreiche Silberproben ausgeführt werden müssen, sind gut eingerichtete Apparate, mittelst deren das Probiren nicht nur rasch, sondern auch mit vollkommener Regelmäßigkeit und möglichster Schärfe ausgeführt werden kann, ein höchst wichtiges Erforderniß. Wir wollen hier kurz die in der Münze von Paris angenommene Einrichtung beschreiben.

Die Salz-Normallösung befindet sich in einem kupfernen, innen verzinnten Behälter V (Fig. 575). Um jede Verdunstung von Wasser und jede dadurch veranlaßte Veränderung in der Concentration der Lösung zu vermeiden, ist dieser Behälter vollkommen verschlossen. Nur durch ein Mariotte'sches Rohr uv kann die Luft eintreten. An diesem oben an einer Wand befestigten Behälter befindet sich ein rechtwinklig gebogenes Rohr ce mit einem Hahn r. Die Pipette A ist genau für 1 Deciliter geeicht und mit dem Rohr cd, vermittelst des Glasrohrs bc verbunden, worin sich ein Thermometer befindet. Das Metallstück, welches das Glasrohr bc mit der Pipette (Fig. 576) verbindet, hat zwei Hähne r′ r″, deren Zweck gleich erläutert werden wird. Der Probirer schließt das Ende a der Pipette mit dem Finger und öffnet die Hähne r′ und r″. Die Salzlösung fließt in einem dünnen Strahle in die Pipette, ohne deren obere Oeffnung zu verschließen, so daß die darin enthaltene Luft durch den Hahn r′ und den kleinen Tubulus, in den er ausgeht, entweichen kann. Wenn die Pipette ein wenig über den Strich a gefüllt ist, so werden die Hähne r′ und r″ geschlossen.

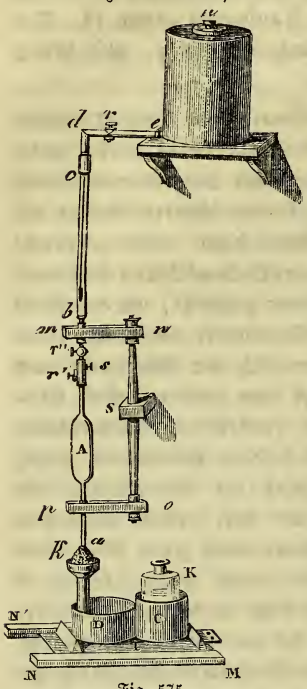


Fig. 575.

Die Flasche mit der Auflösung der Legirung in Salpetersäure steht in dem Behälter C auf dem Tischchen J (Fig. 575), welches in den beiden Falzen MN und M′N′ verschiebbar ist. Auf diesem Tischchen ist noch ein Aufsatz D befestigt, der an seinem oberen Theile einen kleinen Schwamm k trägt, welcher gerade bis an die untere Mündung a der Pipette reicht. Der Probirer schiebt das Tischchen so, daß der Schwamm den Rand

der Pipette berührt; er öffnet dann vorsichtig den Hahn r' und läßt langsam so lange Flüssigkeit aus der Pipette ausfließen bis ihr Niveau gerade beim Strich *a* steht. Der Schwamm nimmt den letzten Tropfen Flüssigkeit, der sonst hängen bliebe, fort. Nun wird die Flasche K untergesetzt und durch Oeffnung des Hahns r' läßt man den Inhalt der Pipette in dieselbe vollständig ausfließen. Den letzten der Pipette anhängenden Tropfen läßt man unberücksichtigt, weil die Pipette so geeicht ist, daß die Flüssigkeit, welche im vollen Strahl ausfließt, gerade 1 Cubikdecimeter oder 1 Deciliter beträgt.

Fig. 576.

Gewöhnlich werden viele Proben auf einmal gemacht; in einer Reihe von numerirten Flaschen befindet sich in einer jeden eine Auflösung von 1,116^{gr} der Legirung. Um die Lösung zu beschleunigen, stellt man alle Flaschen zusammen auf ein Gestell mit Fächern (Fig. 577); nachdem die Legirung und die Salpetersäure in jede Flasche gethan ist, taucht man das Ganze in warmes Wasser. Wenn die Metalle aufgelöst sind, so bläst man in jede Flasche, um die salpetrigen Dämpfe fortzutreiben; dann kommt in jede Flasche 1 Deciliter Normallösung. Sie werden dann in ein zweites mit Fächern versehenes Gestell (Fig. 578) gesetzt; dieses hängt an dem Ende einer Stahlfeder cd und wird unten von einer Schraubenspiralfeder ab getragen.

Fig. 577.

Wenn die Flaschen mit ihren eingeschliffenen Stöpseln verschlossen sind, faßt der Probirer das Gestell am Griffe ef, schüttelt es einige Minuten, worauf sich die Lösungen rasch klären. Alle Flaschen werden nun auf einen schwarzen Tisch gestellt, der ein numerirtes Fachwerk hat, um jede Flasche in ihre Nummer zu stellen. Die Salz-Decimallösung befindet sich in einer Flasche (Fig. 579); ein an seinem unteren Ende ausgezogenes Glasrohr taucht in die Lösung; ein Strich auf dem Rohr bezeichnet den Inhalt von 1 Cub. Centimeter. Der Probirer legt den Finger

auf die Oeffnung des Rohrs, hebt es heraus und läßt langsam so viel Flüssigkeit herausfließen, daß sie genau bei der Marke steht. Dieser Cubikcentimeter kommt in die erste Flasche und ebenso in jede andere Flasche ein Cubikcentimeter. Er untersucht nun alle Flaschen nach einander und macht mit Kreide einen Strich auf die schwarze Tafel bei jeder Flasche, in der sich ein Niederschlag gebildet hat. Er stellt nun die Flaschen wieder auf das Gestell in Fig. 578, um die Flüssigkeiten durch Schütteln zu klären. Sie kommen nun wieder auf den schwarzen Tisch und in jede Flasche, die vorher einen Niederschlag gab, thut man noch 1 Cub. Centimeter Salz-Decimallösung. Die Zahl der Kreidestriche bei jeder Flasche giebt an, wie viel Cubikcentimeter der Salz-Decimallösung noch eine Fällung bewirkten. Da man annimmt, daß der letzte noch wirksame Cubikcentimeter nur zur Hälfte nöthig war, so hat man nach Abzug von ½ von der Zahl der obigen Striche die Zahl der Tausendtel, die man dem angenommenen Gehalte von $^{896}/_{1000}$ noch zufügen muß, um den wahren Gehalt zu finden.

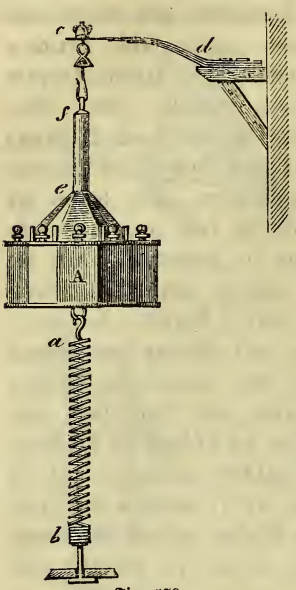


Fig. 578.

Fig. 579.

Die titrirte Salzlösung ist für die Temperatur von 15° bereitet; da sich diese Lösung beim Erwärmen ausdehnt, so muß der Gehalt der Lösung bei gleichem Volum durch Temperatur-Veränderungen auch verändert werden. Natürlich muß deshalb das Resultat eine Correction erfahren, sobald die Bestimmung nicht bei 15° gemacht wurde. Diese Correction findet sich aus hiezu angefertigten Tabellen, und es wird deshalb der Stand des Thermometers im Rohr cb (Fig. 575) notirt. Aber man

umgeht diese Correctionen, die doch stets mit etwas Unsicherheit verknüpft sind, durch folgenden Kunstgriff, wodurch man zugleich die Beschaffenheit der Normallösung controllirt: Man macht täglich zu derselben Zeit mit den Proben der Legirungen eine Probe mit 1 Gr. reinem Silber. Dadurch erhält man für jeden Tag den genauen Werth für den Gehalt der Salz-Normallösung. Für alle gleichzeitig gemachten Proben kann also die Abweichung dieses Gehaltes vom Normal-Gehalte mit Sicherheit corrigirt werden.

Die Normallösung von Chlornatrium wird gewöhnlich in großer Menge auf einmal bereitet, und es dient dazu das gewöhnliche unreine Salz des Handels. Man löst 500 Gr. Salz in 4 Liter Wasser, filtrirt die Lösung und setzt das erforderliche Wasser zu, um die Normallösung zu erhalten, unter der Annahme, das Salz wäre rein. Der Gehalt ist aber natürlich nur annäherungsweise richtig. Um denselben genau kennen zu lernen, wird 1 Cubikcentimeter dieser Lösung mit der Auflösung von 1 Gr. reinem Silber in Salpetersäure versetzt. Man klärt die Flüssigkeit durch Schütteln, und bestimmt dann mit einer Decimallösung, entweder von Silber, oder von Chlornatrium genau die Anzahl der Tausendtel, entweder von Chlornatrium oder von Silber, die noch frei geblieben sind. Man kennt nun die Menge von Wasser oder von Chlornatrium, die man der Salzlösung noch zuzusetzen hat, um dieselbe auf den richtigen Gehalt zu bringen. Nach dem erforderten Zusatze macht man eine neue Probe und fährt so fort, bis die Salzlösung die erforderte Normalstärke hat.

Um die Salz-Decimallösung zu erhalten, bringt man 1 Deciliter der Normallösung in eine Flasche, die genau für 1 Liter mit einem Striche am Halse geeicht ist, und füllt dieselbe dann bis zum Striche mit Wasser.

Zur Darstellung der Silber-Decimallösung wird 1 Gr. reines Silber in 5—6 Gr. Salpetersäure gelöst, und diese Lösung genau bis auf 1 Liter verdünnt.

Ein Quecksilbergehalt in der Silberlegirung macht die Probe auf nassem Wege ungenau, weil das Quecksilber, indem es als

Chlorür gefällt wird, einen Theil des Chlornatriums zersetzt. Enthält die Legirung eine auch nur etwas erhebliche Menge von Quecksilber, so giebt sich dies leicht dadurch zu erkennen, daß sich die Flüssigkeit durch Schütteln nicht klärt, und daß der erste Niederschlag sich nicht schwärzt am Lichte. Indessen läßt sich die Fällung des Quecksilberchlorürs verhindern, wenn man die Silberlösung gleich vor Zusatz der Salzlösung mit etwas essigsaurem Natron versetzt.

Das Probiren der Silbererze.

§ 1145. Um silberhaltigen Bleiglanz auf Silber zu probiren, wird daraus zuerst das Blei nach dem oben (§ 980) beschriebenen Verfahren abgeschieden, und darauf das Blei der Cupellation unterworfen. Bisweilen schmilzt man auch wohl den Bleiglanz mit seinem 3—4fachen Gewichte von Salpeter; der Schwefel vom Bleiglanz wird dabei in Schwefelsäure verwandelt, die sich mit dem Kali verbindet, während das meiste Blei metallisch mit dem ganzen Silbergehalte abgeschieden wird.

Die silberhaltigen Kupfererze werden zuerst auf Kupfer probirt; das Kupferkorn wird dann mit seinem 16fachen Gewichte an Blei cupellirt. Die Kupferbestimmung wird folgender Maßen ausgeführt: Wenn das Erz eine Schwefelverbindung ist, so wird es zuerst in einer kleinen Thonschale geröstet, wobei man zu starkes Erhitzen vermeidet, damit das Erz nicht zum Schmelzen kommt. Wenn dann beim Rösten keine fernere Entwickelung von schwefliger Säure mehr wahrzunehmen ist, so bedeckt man das Schälchen mit einem Deckel und erhitzt bis zum Hellrothglühen, um die schwefelsauren Salze zu zersetzen. Die geröstete Substanz wird dann in einem Schmelztiegel mit ihrem 3—4fachen Gewichte von schwarzem Fluß geschmolzen. Dies wird entweder in einem Gebläsefeuer, oder in einem sehr gut ziehenden Glühofen ausgeführt. Nach dem Zerschlagen des erkalteten Tiegels findet sich unter einer alkalischen Schlacke, die nur Spuren von Kupfer enthält, ein geschmeidiger Kupferkuchen.

Die oxydirten Silbererze brauchen nicht vorher geröstet zu werden; will man in den kupferhaltigen vorher das Kupfer bestimmen, so werden sie unmittelbar mit schwarzem Fluß geschmolzen; soll nur das Silber darin bestimmt werden, so mengt man das Erz mit seinem 8—10fachen Gewichte von Bleiglätte und mit seinem doppelten Gewichte von schwarzem Fluß in einem Schmelztiegel. Ein Theil der Glätte wird durch die Kohle des schwarzen Fluß zu metallischem Blei reducirt, welches alles Silber aufnimmt; die quarzige und erdige Gangart verschlackt sich mit der Glätte und dem Kali des schwarzen Fluß. Die Silbererze, welche Schwefel- und Arsenik-Verbindungen enthalten, werden ebenfalls mit Glätte geschmolzen; oft ist es aber nicht nöthig, schwarzen Fluß zuzusetzen, weil durch die Zersetzung der Schwefel- und Arsenik-Verbindungen mit der Glätte genug metallisches Blei reducirt wird, um alles Silber aufzunehmen.

Gold.

Aequivalent: Au = 1227,8.

§ 1146. Das Gold, welches zu Münzen und Goldarbeiten dient, ist nicht rein, sondern mit etwas Kupfer und Silber legirt, wodurch es mehr Härte erlangt. Um das Gold rein darzustellen, löst man Goldmünzen in Königswasser auf, verdampft die Lösung bei sehr gelinder Wärme zur Trockne, bis alle freie Säure verdampft ist. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, dabei scheidet sich etwas Chlorsilber ab; die klare Lösung wird mit überschüssigem schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, wodurch das Gold metallisch als ein braunes Pulver gefällt wird. Diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Au^2Cl^3 + 6FeO.SO^3 = 2Au + 2(Fe^2O^3.3SO^3) + Fe^2Cl^3.$$

Der Niederschlag wird mit verdünnter Chlorwasserstofffäure digerirt; und nachdem er gut ausgewaschen ist, wird er in einem Thontiegel mit etwas Borax und Salpeter geschmolzen. Statt des schwefelsauren Eisenoxyduls kann auch eine Lösung von Antimonchlorür, Sb^2Cl^3, in freier Chlorwasserstofffäure angewandt werden; dabei reducirt sich ebenfalls Gold und es entsteht Antimonchlorid.

Das Gold hat eine charakteristische gelbe Farbe; seine Dichtigkeit ist 19,5. Es schmilzt bei starker Weißglühhitze; man schätzt seinen Schmelzpunkt auf 1200° nach dem Luftthermometer. Bei den stärksten Hitzgraden ist es merklich flüchtig; so wird ein Golddraht, durch den man eine starke elektrische Batterie entladet, in Dampf verwandelt; hält man dabei ein Stück weißes Papier dicht unter den Draht, so wird dieses purpurbraun gefärbt, durch sehr fein zertheiltes Gold, was sich niederschlägt. Nimmt man statt des Papiers ein Silberblech, so wird dies vergoldet. Auch zwischen zwei Kohlenspitzen, die als Entlader einer starken Säule dienen, wird ein Goldkorn sehr bedeutend verflüchtigt.

Gold ist das geschmeidigste aller Metalle (§ 295). In sehr dünnen Blättchen ist es durchscheinend mit schön grünem Lichte. Geschmolzenes Gold erstarrt unter günstigen Verhältnissen krystallinisch; gewöhnlich bildet es Würfel, dessen Flächen mit anderen Flächen des regulären Systems combinirt sind. Auch das natürliche gediegene Gold findet sich bisweilen in sehr gut ausgebildeten Krystallen von diesen Formen.

Das gefällte Gold ist ein braunes Pulver, was unter dem Polirstahl leicht Glanz und Farbe des Goldes erhält. Dieser Niederschlag erlangt schon durch Hämmern Zusammenhang; wenn man das Pulver rothglühend hämmert, so erhält man ein ganz zusammenhängendes Metall, ohne es geschmolzen zu haben.

Gold verbindet sich bei keiner Temperatur direct mit Sauerstoff. Von Schwefelsäure, Chlorwasserstofffäure und Salpetersäure wird es nicht angegriffen; mit Königswasser giebt es leicht eine Auflösung von Goldchlorid, Au^2Cl^3. Setzt man der

Salzsäure eine Substanz zu, die aus derselben Chlor entwickeln kann, z. B. Mangansuperoxyd, Chromsäure, u. s. w., so wird das Gold ebenfalls aufgelöst. Chlor und Brom verbinden sich sehr leicht, schon in der Kälte mit Gold; Jod wirkt dagegen nur sehr unbedeutend darauf ein.

Schwefel läßt sich mit Gold bei keiner Temperatur direkt verbinden. Auch Schwefelwasserstoff wird von metallischem Gold nicht zersetzt; aber beim Schmelzen mit alkalischen Polysulfureten wird es stark angegriffen, und es bildet sich ein Schwefelsalz, worin das Schwefelgold Au^2S^3 als ein Sulfid oder als eine Sulfosäure auftritt.

Arsenik verbindet sich mit Gold beim Erhitzen zu einer sehr spröden Verbindung.

Von reinen, kohlensauren und salpetersauren Alkalien wird das Gold beim Schmelzen nicht angegriffen.

Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff.

§ 1147. Man kennt zwei Oxydationsstufen des Goldes:

1. Goldoxydul, Au^2O;
2. Goldsesquioxyd, Au^2O^3.

Mit den Sauerstoffsäuren bildet keines von diesen Oxyden wirkliche Salze.

Goldoxydul, Au^2O, wird durch Kali aus einer verdünnten Auflösung von Goldchlorür, Au^2Cl, als ein dunkel violettes Pulver gefällt, was sich bei 250° in seine Bestandtheile zersetzt. Sauerstoffsäuren wirken nicht darauf. Chlorwasserstoffsäure bildet damit unter Abscheidung von metallischem Gold Goldchlorid, Au^2Cl^3.

Goldsesquioxyd, Au^2O^3, (bisweilen auch Goldsäure genannt, weil es sich mit Basen verbindet) erhält man folgender Maßen: Eine Auflösung von Goldchlorid, Au^2Cl^3, wird mit reiner Magnesia warm digerirt; mit der überschüssigen Magnesia mischt sich dann eine Verbindung von Goldsesquioxyd

mit Magnesia, goldsaure Magnesia; dieser Niederschlag wird mit siedender Salpetersäure behandelt, wodurch die Magnesia gelöst wird, so daß nur Goldsesquioxydhydrat zurückbleibt. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Goldchlorid, Au^2Cl^3, genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann zum Kochen erhitzt wird. Ein großer Theil des Goldes wird dann als Sesquioxyd gefällt. Das noch in Lösung bleibende scheidet sich ab, wenn man zuerst überschüssiges Kali und dann Essigsäure zusetzt.

Goldsesquioxydhydrat bildet ein gelbbraunes Pulver; bei schwachem Erwärmen verliert es sein Wasser vollständig; bei 250° zerfällt es in Gold und Sauerstoff. Durch Reductionsmittel, wie z. B. durch organische Säuren oder durch siedenden Alkohol wird daraus Metall reducirt. Chlorwasserstoffsäure löst es als Goldchlorid, Au^2Cl^3. Die stärksten Sauerstoffsäuren bilden mit dem Goldoxyde keine festen Verbindungen; sehr leicht und schon in der Kälte wird es von den Lösungen der Alkalien aufgelöst, und durch Verdunstung dieser Lösungen lassen sich krystallisirte goldsaure Alkalien erhalten.

Wenn man eine Lösung des Goldsesquioxydes mit wenig Ammoniak versetzt, so wird eine explosive Verbindung gefällt, die zugleich Goldoxyd, Ammoniak und Chlor enthält. Läßt man diese Substanz mit überschüssigem Ammoniak digeriren, so erhält man ein hellbraunes Pulver, welches noch viel heftiger, als die obige Verbindung explodirt. Dies sogenannte Knallgold ist eine einfache Verbindung von Goldsesquioxyd mit Ammoniak, $Au^2O^3 + 2NH^3 + HO$.

Verbindungen des Goldes mit Schwefel.

§ 1148. Gold und Schwefel lassen sich nicht direkt verbinden; man erhält aber die den beiden Oxyden und den Chlorverbindungen entsprechenden Schwefel-Verbindungen durch Zersetzung des Goldchlorides, Au^2Cl^3, mittelst Schwefelwasserstoff; ist nämlich die Goldlösung kalt, so wird gelbbraunes Goldsulfid,

Au^2S^3, gefällt, was sich in Alkalien leicht auflöst; ist die Goldlösung aber siedend, so fällt Schwefelwasserstoff dunkelbraunes Goldsulfuret, Au^2S, wobei Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure frei werden:

$$2Au^2Cl^3 + 3HS + 3HO = 2Au^2S + 6HCl + SO^3.$$

Verbindungen des Goldes mit Chlor.

§ 1149. Durch Auflösung von Gold in Königswasser erhält man eine goldgelbe Lösung von Goldsesquichlorid, Au^2Cl^3, woraus sich bei langsamem Verdunsten an trockner Luft eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoff in gelben Krystallen absetzt. Nach Verdunstung aller freien Säure färbt sich die Masse braun, und es bleibt krystallinisches, zerfließliches Goldsesquichlorid zurück, was sich auch in Alkohol und Aether leicht löst. Das Lösungsvermögen des Aethers ist sogar größer, als das des Wassers; denn wenn man eine wässrige Lösung dieses Chloride mit Aether schüttelt, so nimmt dieser fast alles Goldchlorid aus der Lösung auf.

Dieses Goldchlorid, Au^2Cl^3, giebt mit sehr vielen Chlormetallen krystallisirte Doppelverbindungen, wenn man die gemengten Lösungen verdunstet. Mit Chlorkalium giebt es die zerfließliche Verbindung: $KCl + Au^2Cl^3 + 5HO$; mit Chlornatrium $NaCl + Au^2Cl^3 + 4HO$; mit Chlorammonium:

$$NH^4Cl + Au^2Cl^3 + 2HO.$$

Auch mit den Chlorüren von Baryum, Calcium, Magnesium, Mangan, Eisen, Zink u. s. w. bildet es Doppelverbindungen.

Das Goldchlorür, Au^2Cl, erhält man in Form eines grünlichen, in Wasser unlöslichen Pulvers, wenn man das Chlorid, Au^2Cl^3, einige Zeit einer Temperatur von etwa 200° aussetzt, wodurch Chlorgas ausgetrieben wird.

Verbindungen des Goldes mit Cyan.

§ 1150. Wird eine concentrirte und heiße Lösung von Goldchlorid so lange mit einer Auflösung von Cyankalium

versetzt, bis sich die Flüssigkeit entfärbt hat, so scheidet sich beim Erkalten die Cyandoppelverbindung $KCy + Au^2Cy^3$ in prismatischen Krystallen aus. Dies Kaliumgoldcyanid ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei mäßigem Erhitzen verliert es die Hälfte seines Cyans, und aus der wässrigen Lösung des Rückstandes krystallisirt Kaliumgoldcyanür: $KCy + Au^2Cy$.

Cassius' Goldpurpur.

§ 1151. Mit dem Namen: Cassius Goldpurpur bezeichnet man eine Verbindung, die Gold, Zinn und Sauerstoff enthält, und in der Glas- und Porzellan-Malerei als Purpurroth und Rosaroth benutzt wird (§ 730). Diese Verbindung wird auf verschiedene Weise dargestellt, und kommt deßhalb von verschiedener Zusammensetzung vor, wodurch die Ungewißheit über ihre Zusammensetzung veranlaßt ist. Gewöhnlich bereitet man ihn durch Fällung einer hinreichend verdünnten Auflösung von Goldchlorid mit einer Mischung von Zinnchlorür mit Zinnchlorid. So lange der Niederschlag schwach ist, ist er schön purpurroth; wenn er aber stark ist, so erscheint er braun.

Von constanter Zusammensetzung erhält man den Purpur nach folgendem Verfahren: 20 Gr. Gold löst man in 100 Gr. Königswasser (aus 20 Gr. Salpetersäure und 80 Gr. Salzsäure); die Lösung wird zur Entfernung aller überschüssigen Säure im Wasserbade zur Trockne verdampft; den Rückstand löst man in 7—8 Deciliter Wasser. In die Flüssigkeit bringt man einige Stückchen Zinn; der so entstehende purpurrothe Niederschlag entspricht der Formel:

$$Au^2O.\ SnO^2 + SnO.\ SnO^2 + 4HO;$$

(dieselbe Zusammensetzung drückt die Formel:

$$2Au + 3SnO^2 + 4HO$$

aus). Beim Erhitzen entwickelt dieser Purpur kein Sauerstoffgas, sondern nur Wasser; der geglühte Rückstand verhält sich dann ganz wie ein Gemenge von metallischem Gold mit Zinn-

säure; vor dem Glühen kann aber kein metallisches Gold darin enthalten sein, denn Quecksilber zieht daraus kein Gold aus.

Man erhält auch einen schönen Purpur, wenn man Goldoxydul mit einer Auflösung von zinnsaurem Kali erhitzt.

Endlich wird auch Goldpurpur dargestellt, indem man 1 Th. Gold, ½ Th. Zinn und 4—5 Th. Silber zusammen schmilzt und die Legirung mit Salpetersäure behandelt; das Silber wird aufgelöst, Gold und Zinn nehmen Sauerstoff auf und bilden einen Purpur, der auf Porzellan sehr schöne Farben giebt, deren Nüance sich abändern läßt durch verschiedene Verhältnisse von Gold und Zinn.

Organische Gewebe, wie die Haut, das Leinen u. a. werden von Goldchlorid purpurroth gefärbt, wahrscheinlich von Goldoxydul, denn durch Reiben nehmen die Stellen keinen Metallglanz an; dieser letztere tritt aber rasch ein, sobald man das rothe Stück in einer Flasche voll Wasserstoffgas dem Sonnenlichte aussetzt.

Bestimmung des Goldes, seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1152. Das Gold wird stets in metallischem Zustande gewogen. Wenn man es in Auflösung hat, so wird es durch schwefelsaures Eisenoxydul gefällt, nachdem man die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, um das entstandene Eisensesquioxyd in Lösung zu halten. Es ist aber wichtig, daß die Lösung keine Salpetersäure enthält, wenn die Fällung vollständig erfolgen soll; wäre dieselbe noch vorhanden, so müßte die Lösung vor der Fällung unter Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne verdampft werden. Das gefällte und abfiltrirte Gold wird gut ausgewaschen, zum Rothglühen erhitzt und gewogen.

§ 1153. Um das Gold von den vorigen Metallen zu trennen, benutzt man seine Unlöslichkeit in Salpetersäure, oder

man löst auch alle Metalle in Königswasser auf, und fällt das Gold entweder durch schwefelsaures Eisenoxydul oder durch Erhitzen mit Oxalsäure, was den Vortheil darbietet, daß man kein neues Metall in die Lösung bringt. Bisweilen fällt man auch das Gold durch Schwefelwasserstoff als Schwefelgold, was nach dem Glühen an der Luft metallisches Gold hinterläßt.

Die Gewinnung des Goldes.

§ 1154. Das Gold kommt in der Natur fast immer gediegen vor; bisweilen fast rein, meistens mit mehr oder weniger Silber verbunden. Man findet es hauptsächlich an dreierlei Lagerstätten:

1. Auf Gängen, und zwar meistens auf Quarzgängen, die auch andere Erze führen, vorzüglich Kupfer-, Blei- und Silbererze nebst Schwefelkies. Diese Gänge liegen gewöhnlich im Urgebirge.

2. In kleinen Adern, welche Gebirgsarten durchziehen, die auf der Grenze von krystallinischen und geschichteten Gesteinen liegen.

3. Im losen Quarzsande, der oft in sehr ausgedehnten Alluvionsmassen auftritt. Dieser Sand stammt von zerstörten krystallinischen Gesteinen ab, wie man sie ähnlich noch jetzt in solchen Gegenden findet. Das bedeutende specifische Gewicht des Goldes ist der mechanische Grund, daß es nicht so weit fortgeschwemmt ist, als der übrige Sand und seine Unauflöslichkeit in den gewöhnlichen Agentien der Natur hat es chemisch geschützt und an jenen Orten erhalten. Die goldführenden Alluvionsmassen liegen meistens in offenen Thälern, umringt von den Urgebirgen, worin man bisweilen Goldtheilchen eingewachsen im Muttergestein gefunden hat. Die bedeutendsten Lagerstätten von goldführendem Sande sind in Brasilien, in Chili, in Africa, in Sibirien am Ural und Altai, in Mexiko, hauptsächlich in Californien. Das meiste Gold in solchem Sande findet sich in Form von Blättchen und unregelmäßig geformten oder gerun-

deten Körnern, nicht selten von Haselnußgröße; man hat bisweilen Klumpen von mehreren Kilogrammen, ja im Ural eine Masse von 36 Kilogr. gefunden.

In feinen Blättchen findet sich das Gold fast in allem Treibsande von Flüssen, die aus dem Urgebirge kommen oder auf größeren Strecken ihr Bett in demselben haben. In Frankreich kennt man solchen goldführenden Sand im Ariege in den Pyrenäen, im Gardon in den Cevennen, in der Garonne und im Rhein bei Straßburg. Der Goldgehalt ist aber zu unbedeutend, um eine geregelte Ausbeutung zu gestatten, so daß die Einwohner sich höchstens in Ermangelung anderer Arbeit mit der Goldwäsche befassen.

Die Goldblättchen des Flußsandes sind gewöhnlich außerordentlich dünn; oft wägen ihrer 20 noch nicht 1 Milligramm.

In Sibirien wird die Ausbeutung eines Sandes, der nur 0,000001 Gold enthält, als unvortheilhaft betrachtet; der Rheinsand enthält im Mittel nur $\frac{1}{8}$ von jener Menge.

Das Gold kommt auch mit Tellur verbunden natürlich im Schrifttellur, Blättertellur und Tellursilber in Siebenbürgen vor. In Brasilien kommt eine Legirung von Gold, Silber und Palladium in kleinen krystallinischen Körnern, als sogenannter Goldstaub vor. Aller Schwefelkies auf Gängen im Urgebirge enthält wenigstens eine sehr geringe Menge Gold; nicht selten ist seine Menge sogar beträchtlich genug, um es daraus mit Vortheil gewinnen zu können.

§ 1155. Wenn das Gold mit andern Metallen zugleich auf den Gängen vorkommt, wie z. B. mit Blei, Kupfer oder Silber, so wird das Erz auf diese andere Metalle bearbeitet, in denen sich das Gold findet. Wenn es ein Bleierz ist, so erhält man Werkblei daraus, aus dem durch die Treibarbeit ein mit Gold legirtes Silber erhalten wird (§ 987). Ist das Erz ein reines Kupfererz, so stellt man daraus entweder Schwarzkupfer dar, was man der Saigerarbeit (§ 1067) unterwirft, oder man erhält Kupfersteine, die dann zur Amalgamation (§ 1136) kommen. Die Scheidung der so erhaltenen

Gemenge von Gold und Silber wird bald näher beschrieben werden.

Oft wird das Erz zuerst der Amalgamation unterworfen, wobei man verfährt, wie bei der Amalgamation des Silbers. Das Gold löst sich im Quecksilber auf, das flüssige Amalgam wird filtrirt, und von dem zurückbleibenden Amalgam wird das Quecksilber abdestillirt. Nach der Amalgamation wird aus dem Erze ein Stein geschmolzen, woraus sich noch etwas Gold gewinnen läßt.

§ 1156. Die Goldwäsche aus dem Sande wird auf die einfachste Weise ausgeführt. Oft geschieht es in hölzernen Mulden, oder auf geneigten Planken, über die man Wasser fließen läßt. Diese Planken haben kleine Querrinnen, in die sich das Gold mit den schwersten Mineralien setzt. Dieser angereicherte Sand wird dann der Amalgamation unterworfen.

Im Ural bringt man den goldführenden Sand in Kasten, deren Boden aus Schwarzblech siebförmig mit Löchern von 2 Centimeter Durchmesser versehen ist. Während ein Wasserstrahl in den Kasten fließt, rührt ein Arbeiter den Sand beständig auf. Die feinsten Theilchen fließen mit dem Wasser durch den Siebboden ab und fallen auf große liegende Heerde, die mit rauhem Zeug bekleidet sind. Der Arbeiter fegt den Sand öfter von unten wieder nach oben. Die Goldblättchen bleiben oben auf dem Heerde mit den schwersten Mineralien zurück. Der Sand wird nach der Bereicherung durch diese erste Wäsche zum zweiten Male mit größerer Sorgfalt auf kleineren Heerden gewaschen. Titaneisen und Magneteisen werden durch einen Magneten ausgezogen und man schmilzt nun die Masse in großen Graphittiegeln. Das meiste Gold sammelt sich am Boden unter der Schlacke, worin sich sowohl noch ungeschmolzene, als auch geschmolzene Goldkörner befinden. Man pocht und wäscht diese Schlacken und der daraus erhaltene reiche Schlich wird in Schachtöfen verschmolzen. Man erhält so goldhaltiges Blei, woraus durch Cupellation das Gold abgeschieden wird.

§ 1157. In Tyrol wird aus Schwefelkies etwas Gold gewonnen, indem man denselben in Mühlen, wie Fig. 580 zeigt,

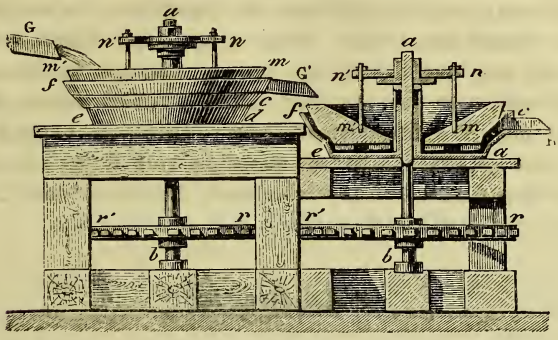


Fig. 580.

der Amalgamation unterwirft. Meistens stehen mehrere solche Mühlen terrassenförmig über einander. In der Figur 580 ist die oberste Mühle von der Seite gesehen, die untere im Durchschnitt dargestellt. Der Schwefelkies wird zu einem unfühlbar feinem Pulver gepocht, dann in Wasser aufgeschlämmt, und so durch die Rinne G in die obere Mühle geleitet, wo sie durch die Abflußrinne G' in die zweite Mühle geleitet wird. Die gußeiserne Schale cdef ruht auf einem starken hölzernen Tische; durch ein Loch im Boden der Schale hindurch und durch ein darüber stehendes Aufsatzrohr geht die Rotationsachse ab, die durch ein Zahnrad rr' in Bewegung gesetzt wird und so den hölzernen Rührer mm' treibt, der mittelst des Rahmens mm'nn' an die Achse ab befestigt ist; dieser Rührer mm' schließt sich in seiner äußeren Form ganz der inneren Vertiefung der Schale an; nur muß zwischen beiden ein Abstand von etwa 2 Centim. bleiben; an dem Rührer befinden sich mehrere Eisenblechplättchen, die etwas mehr als 1 Centimeter vorspringen. An seiner Oberfläche ist der Rührer trichterförmig vertieft, und in diese schalenförmige Vertiefung kommt der flüssige Schlamm, der sich in die Mühle eindrängt und von da endlich durch die Abflußrinne G' abfließt. Auf den Boden der Schale kommen 25 Kil. Quecksilber, was dort eine Schicht von 1 Centimeter Dicke bildet.

Der Rührer macht 15—20 Umdrehungen in der Minute. Die Blechplatten am Boden rühren das Erz und Quecksilber beständig um; das Gold löst sich im Quecksilber, so wie es damit in Berührung kommt. Was in der ersten Mühle der Berührung mit dem Quecksilber entging, gelangt in die zweite Mühle und wird dort aufgelöst. Nach vierwöchentlicher Arbeit nimmt man das Quecksilber heraus, filtrirt es durch Gemsleder, das zurückbleibende feste Amalgam enthält fast ein Drittel seines Gewichtes an Gold, was durch Destillation des Quecksilbers rein abgeschieden wird.

Goldlegirungen.

§ 1158. Das Gold wird wegen seiner Weichheit fast niemals in reinem Zustande verarbeitet, sondern mit etwas Kupfer oder Silber legirt, wodurch es bedeutend an Härte gewinnt. Diese Legirungen sind leichter schmelzbar als reines Gold.

In Frankreich ist der gesetzliche Gehalt der Goldmünzen $^{900}/_{000}$ und die erlaubte Differenz $\pm$ $^{3}/_{000}$; für Medaillen ist dieser Gehalt $^{916}/_{000}$, die erlaubte Abweichung über oder unter diesen Gehalt, wie bei den Münzen $\pm$ $^{3}/_{000}$. Für Goldarbeiten sind 3 verschiedene Gehalte gesetzlich erlaubt; der gewöhnlichste Gehalt ist $^{750}/_{000}$; dann $^{840}/_{000}$ und $^{920}/_{000}$, die beide selten angewandt werden; der Gehalt darf nicht mehr als $^{3}/_{000}$ unter die Norm sinken.

Zum Löthen der Goldarbeiten bedient man sich einer Legirung aus 5 Th. Gold mit 1 Th. Kupfer, des sogenannten rothen Goldes; aber auch eine Legirung aus 4 Th. Gold, 1 Th. Kupfer und 1 Th. Silber wird hiezu angewandt.

Um den Goldarbeiten ihre rothe Farbe zu nehmen und die rein goldgelbe zu ertheilen, wird das Kupfer aus der oberflächlichen Schicht ausgezogen. Man erhitzt die Gegenstände zum Dunkelrothglühen und taucht sie nach dem Erkalten in verdünnte Salpetersäure, wodurch das Kupfer aufgelöst wird. Noch dicker wird die oberflächliche reine Goldschicht, wenn man

die Gegenstände etwa ¼ Stunde in einem Brei aus Salpeter, Kochsalz, Alaun und Wasser liegen läßt. Durch die Wirkung der Schwefelsäure des Alauns auf Kochsalz und Salpeter wird Chlor frei gemacht, welches Kupfer, Silber und Gold auflöst; aber das Gold setzt sich von Neuem auf das Metall ab. Die Oberfläche wird mit dem Polirstahl wieder polirt. Man nennt diese Arbeit das Färben des Goldes.

Scheidung von Gold und Silber.

§ 1159. Die Scheidung von Gold und Silber, oft als die Affinirung der edlen Metalle bezeichnet, wird jetzt durch Behandlung der Legirung mit heißer concentrirter Schwefelsäure ausgeführt, welche nur das Silber auflöst. Soll die Scheidung aber genau werden, so darf die Legirung nicht mehr als 20% Gold enthalten; auch darf der Kupfergehalt, wo möglich nicht über 10% betragen, weil das schwefelsaure Kupferoxyd in concentrirter Schwefelsäure nur wenig löslich ist. Man schmilzt die Legirungen in Tiegeln mit der passenden Menge, am liebsten goldhaltigem Silber zusammen, falls der Goldgehalt zu bedeutend wäre. Die geschmolzene Legirung wird durch Eingießen in kaltes Wasser in Granalien verwandelt. Die zu affinirenden Goldmünzen werden nur geröstet. Die Granalien kommen mit ihrem 2½fachen Gewichte von concentrirter Schwefelsäure von 66° am Aräometer in einen geräumigen gußeisernen Kessel. Man arbeitet mit 200—300 Kilogr. Legirung auf einmal. Der Kessel wird von einem Dom mit einem Ableitungsrohr bedeckt. Die Säure wird zum Sieden erhitzt; unter Entwicklung von schwefliger Säure bildet sich schwefelsaures Silberoxyd und Kupferoxyd. Die entweichende schweflige Säure wird oft in Bleikammern geleitet, um sie dort wieder in Schwefelsäure zu verwandeln (§ 139).

In 4 Stunden ist die Auflösung vollständig erfolgt. Man bringt dann in den Kessel eine Portion Schwefelsäure von 58°, die von der Concentration der sauren Mutterlaugen des schwefel-

sauren Kupferoxydes herrührt, deren Abstammung gleich erklärt werden wird. Man läßt noch ¼ Stunde kochen, nimmt dann das Feuer fort und überläßt das Ganze der Ruhe; das Gold sammelt sich am Boden des Kessels. Die klare Flüssigkeit wird noch fast siedend klar abgegossen und in bleierne Kessel gegossen, welche die Mutterlauge von der Krystallisation des gereinigten schwefelsauren Kupferoxydes enthalten. Diese Bleikessel werden durch Dampf geheizt, das anfangs ausgeschiedene schwefelsaure Silberoxyd löst sich bald wieder auf. Läßt man dann die Flüssigkeit etwas ruhen, so setzt sich das Gold vollständig ab. Die klare Flüssigkeit wird mit einem Heber abgezogen und in andere Dampfkessel gebracht, worin durch Kupferblech das Silber in kleinen krystallinischen Körnern gefällt wird. Nach kurzer Zeit ist das Silber so vollständig gefällt, daß die Lösung durch Chlornatrium nicht mehr getrübt wird. Der Silber-Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, und unter einer Presse zu prismatischen compakten Stücken geformt. Nach dem Trocknen wird es geschmolzen. Dieses Silber enthält nur einige Tausendtel an Kupfer.

Das Gold, was von der ersten Einwirkung der Schwefelsäure herstammt, enthält noch etwas Silber; durch neues Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platinkessel wird ihm dies letzte Silber entzogen. Bisweilen zieht man es aber noch zum dritten Male aus. Der Goldstaub wird gut ausgewaschen und geschmolzen. Der Gehalt dieses Goldes beträgt $^{995}/_{1000}$.

Die saure Lösung des schwefelsauren Kupferoxydes, welche nach der Fällung des Silbers durch Kupfer übrig bleibt, wird in den bleiernen Dampfkesseln verdampft bis sie am Aräometer 40° zeigt. Beim Erkalten setzt sich ein großer Theil des schwefelsauren Kupferoxydes in kleinen Krystallen ab. Die Mutterlauge giebt nach weiterem Verdampfen aufs Neue Krystalle. Die unkrystallisirbare Mutterlauge wird als verdünnte Schwefelsäure benutzt und, nach der Auflösung der Legirung, in den gußeisernen Kessel gegossen. Das erhaltene schwefelsaure Kupferoxyd wird dann noch umkrystallisirt.

Nach diesem Verfahren sind die alten stark güldischen französischen 3- und 6-Frankenstücke und selbst die ältesten 5-Frankenstücke, die 1—2 Tausendtel Gold enthielten, affinirt. Die alten Scheidungsmethoden waren zu kostbar, um eine vortheilhafte Scheidung zu gestatten. Der jetzige billige Preis der Schwefelsäure und das verbesserte Verfahren gestatten noch eine vortheilhafte Affinirung von güldischem Silber, wenn es auch nur ½ Tausendtel Gold enthält.

Wenn eine Legirung nicht mehr als 20—30% Silber und Gold enthält, so wird sie zuerst in Form von Granalien im Flammofen geröstet, wo sich dann ein Theil des Kupfers oxydirt und als Oxyd durch schwache Schwefelsäure ausgezogen werden kann. Nachdem der Feingehalt der Legirung so auf 50—60% gebracht ist, kann zur gewöhnlichen Affinirung geschritten werden.

Vergoldung und Versilberung.

§ 1160. Kupferne und bronzene Gegenstände werden häufig oberflächlich vergoldet. Früher wurde diese Vergoldung mittelst eines Goldamalgams aufgetragen; seit einigen Jahren bedient man sich aber hauptsächlich des galvanischen Verfahrens. Das zur Queckfilber-Vergoldung oder Feuer-Vergoldung dienende Amalgam erhält man auf folgende Weise: Man erhitzt Gold in feinen Blättchen in einem Tiegel zum Dunkelrothglühen und reibt es mit seinem 8fachen Gewichte von Queckfilber zusammen. Wenn das Gold aufgelöst ist, so schüttet man das Amalgam in kaltes Wasser, um zu hindern, daß es bei langsamer Abkühlung krystallisirt. Durch Auspressen scheidet man das überschüssige Queckfilber ab und erhält so einen Amalgamteig, der auf 1 Th. Queckfilber 2 Th. Gold enthält.

Der bronzene Gegenstand, welcher vergoldet werden soll, muß dann auf mehrfache Art vorbereitet werden. Man erhitzt ihn zum Rothglühen und taucht ihn nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure, um die äußere Schicht von Oxyd aufzulösen; nach diesem sogenannten Abbrennen taucht man

das Stück oft noch einen Augenblick in concentrirte Salpetersäure, um dasselbe noch vollkommener abzubeizen. Auf die wohl gereinigte und getrocknete Oberfläche wird nun mit der Kratzbürste aus Messingdraht das Amalgam aufgetragen; diese Bürste wird zuerst in das Quickwasser (aus 6,8 Loth Quecksilber, 7,5 Loth Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht und 4,8 Quart Regenwasser erhalten) getaucht und dann auf das Amalgam gedrückt, und das hängengebliebene Amalgam aufgebürstet. Das Stück wird mit Wasser abgespült, auf einem Rost über Kohlenfeuer erhitzt, jedoch unter einem gut ziehenden Rauchfange, um die Quecksilberdämpfe fortzuschaffen, die sonst der Gesundheit höchst nachtheilig sind. Man bürstet es dann mit Weinessig ab und polirt die Stellen, welche Glanz haben sollen, mit Blutstein.

Das Silber wird auf ganz ähnliche Weise vergoldet; es führt den Namen Vermeil.

Das Goldamalgam läßt sich durch ein Silberamalgam ersetzen, und indem man ebenso wie bei der Vergoldung verfährt, läßt sich Kupfer, Bronze und Messing versilbern. Die Skalen der Barometer und ähnlicher Instrumente werden meistens auf die Weise versilbert, daß man einen feuchten Kork in ein inniges Gemenge aus 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. kohlensaures Kali, 1 Th. Kochsalz und ⅔ Th. Kreide taucht und die Messingplatte damit abreibt. Kupfer und Zink zersetzen das Chlorsilber und die Metallfläche überzieht sich mit einer sehr dünnen Haut von metallischem Silber.

Die Vergoldung auf nassem Wege oder die kalte Vergoldung.

§ 1161. Dies Verfahren, welches hauptsächlich angewandt wird, um Schmucksachen aus Kupfer zu vergolden, besteht darin, daß das Kupferstück, nachdem es vollständig abgebeizt ist, in eine siedende Lösung von Chlorgold in kohlensaurem Alkali getaucht wird. Diese Lösung erhält man folgender Maßen: Man löst 100 Gr. Blattgold in Königswasser auf,

bestehend aus 250 Gr. Salpetersäure von 36°, 250 Gr. concentr. Salzsäure und 250 Gr. Wasser. Andererseits macht man 20 Liter Wasser in einem bei früheren Arbeiten vergoldeten gußeisernen Kessel heiß und löst darin 3 Kil. doppeltkohlensaures Kali. Wenn sich das Gold im Königswasser vollständig gelöst hat, so gießt man die Lösung in eine Porzellanschale und setzt derselben allmählig 3 Kilogr. doppeltkohlensaures Kali zu, wobei heftiges Aufbrausen stattfindet. Wenn dies vorüber ist, so gießt man den Inhalt der Schale in den gußeisernen Kessel und läßt das Ganze 2 Stunden lang sieden, wobei das verdampfte Wasser stets wieder ersetzt wird. Das Bad ist dann fertig zur Vergoldung.

Die kupfernen Gegenstände müssen, wie bei der Feuervergoldung, abgebrannt und mit Salpetersäure aufgefrischt werden. Kleinere Stücke werden mit einem Messingdrath zusammengepackt und an einem Glashaken aufgehängt. Der Arbeiter hat zur Rechten des Goldbades 1. eine Schale mit der Flüssigkeit zum Auffrischen, nämlich ein Gemisch aus Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure; 2. zwei Schalen voll Wasser; 3. eine Schale voll Quickwasser, eine Auflösung von salpetersaurem Queckſilberoxydul; 4. eine Schale mit Wasser. Zur Linken des Bades hat er 2 oder 3 Schalen mit Wasser stehn. Er taucht die Pakete zuerst in das Auffrischwasser, dann nach einander in die beiden Schalen mit Wasser, darauf in das Quickwasser, dann wieder in die folgende Schale mit Wasser und zuletzt in das Bad zum Vergolden; in diesem bleiben sie etwa ½ Minute; nach Verlauf dieser Zeit haben sie so viel Gold aufgenommen, als sie unter diesen Umständen aufnehmen können. Sie werden dann in den Wasserschalen zur Linken abgespült und in warmen Sägespänen getrocknet.

Die vergoldeten Gegenstände müssen nun gefärbt werden. Hiezu wird ein Gemenge von 6 Th. Salpeter, 2 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul, 1 Th. schwefelsaurem Zinkoxyd in wenig siedendem Wasser gelöst. Die vergoldeten Stücke werden in dies Bad getaucht, dann über glühenden Kohlen erhitzt, bis der

Ueberzug braun geworden ist. Sie werden darauf mit Wasser abgespült, abgewischt und über Feuer getrocknet.

Große Stücke aus Kupfer lassen sich auf dieselbe Weise vergolden; damit sie aber das Bad nicht so sehr abkühlen, so erhitzt man sie vorher in kochendem Wasser. Für bronzene Gegenstände ist dies Verfahren der Vergoldung auf nassem Wege nicht anwendbar. Wenn man die zu vergoldenden Stücke mit Zink- oder Kupferdrath umwickelt, so kann man die Dicke der Vergoldung beliebig verstärken, wie bei der gleich zu beschreibenden galvanischen Vergoldung. In diesem Falle erfolgt der Absatz des metallischen Goldes unter dem Einflusse galvanischer Kräfte, wie bei der eigentlich sogenannten galvanischen Vergoldung.

Galvanische Vergoldung.

§ 1162. Nach dem galvanischen Verfahren der Vergoldung kann man Kupfer, Messing, Bronze, Silber, Platin, Argentan, Eisen, Stahl, Zinn u. s. w. mit einer fest anhängenden und beliebig dicken Schicht von Gold überziehen. Durch Vertauschung der Lösungen kann man auch auf Kupfer und seine Legirungen andere Metalle als Gold, wie z. B. Silber, Platin, Kobalt, Zink u. s. w. niederschlagen. Die Bäder, welche bei diesem galvanischen Verfahren dienen, bestehen aus einer Auflösung des Cyanürs von dem Metall, welches niedergeschlagen werden soll, in einer Lösung von Cyankalium. Dasselbe Bad kann so zu sagen in's Unendliche benutzt werden, wenn man in dasselbe Platten von dem zu fällenden Metalle tauchen läßt und diese mit dem positiven Pole der Säule in Verbindung setzt. So wie sich dann aus dem Bade Metall niederschlägt, wird von den Platten desselben Metalls wieder eben so viel am positiven Pole aufgelöst, so daß das Bad eine constante Stärke hat, wenn die Oberfläche der zu überziehenden Stücke nahe zu dieselbe ist, wie die der eingetauchten Platten. Zur Vergoldung eignet sich folgendes Bad am besten: 100 Th. destillirtes Wasser, 10 Th. Cyankalium und 1 Th. Goldcyanür.

Das Bad kommt in einen großen hölzernen Bottich CC″ (Fig. 581), der innen ausgekittet ist. Durch den Bottich gehen

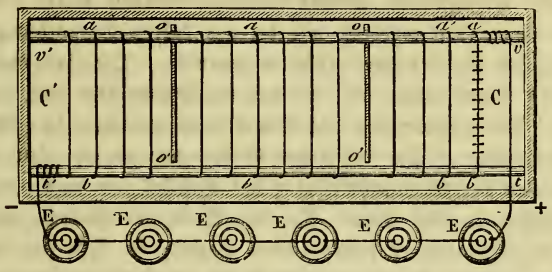


Fig. 581.

zwei vergoldete Metallstäbe tt′, vv′, welche in die Flüssigkeit tauchen; der Stab tt′ steht mit dem negativen Pole und der Stab vv′ mit dem positiven Pole in Verbindung. Zwei große Goldplatten oo′, oder statt deren stark auf galvanischem Wege vergoldete Kupferplatten tauchen in das Bad, sie stehen mit dem Stabe vv′ und also auch mit dem positiven Pole in Verbindung. Auf den beiden Stäben vv′ und tt′ ruhen verschiebbare Stäbchen ab aus vergoldetem Messing; an diesen werden die zu vergoldenden Gegenstände aufgehängt.

Die Säule besteht aus einer mehr oder weniger großen Anzahl von Kupfer-Zink-Elementen, die in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht werden. Jedes Element besteht gewöhnlich aus einem hölzernen Eimer, der innen ausgekittet ist, worin 2 concentrische Cylinder mittelst hölzerner Klötzchen in gehörigem Abstande erhalten werden. Der Zinkcylinder wird vorher, damit er nicht gar zu rasch aufgelöst wird, stark amalgamirt. In die Eimer kommt verdünnte Schwefelsäure von 5° Baumé. Das Zink des einen Elementes wird mit dem Kupfer des nächsten Elementes vermittelst eines dicken Messingdrathes, welcher am oberen Ende der Cylinder befestigt ist, in leitende Verbindung gesetzt. Der frei bleibende Zinkcylinder auf der einen Seite wird mit dem Stabe vv′ in Verbindung gesetzt, so daß dieser den positiven Pol bildet; der Kupfercylinder, welcher auf

der anderen Seite frei bleibt, communicirt mit dem Stabe tt', der so zum negativen Pole der Säule wird.

Die Gegenstände, welche vergoldet werden sollen, müssen zuerst abgebrannt werden, wie bei der kalten Vergoldung; das Auffrischen ist hier aber nicht nothwendig. Die Zeit des Eintauchens hängt davon ab, wie dick die Schicht sein soll, die sich absetzt. Die Temperatur des Bades muß zwischen 15—20° erhalten werden. Die abgesetzte Goldmenge ergiebt sich immer genau aus der Gewichtsdifferenz des Stückes vor und nach dem Eintauchen in das Bad. Da die Dicke der Schicht mit der Zeit des Eintauchens proportional wächst, so läßt sich dieselbe beliebig regeln. Zu diesem Zwecke ist es aber nothwendig, daß die Intensität der Säule constant bleibt; ob dies der Fall ist, erkennt man leicht, wenn man einen der äußeren Dräthe der Säule über eine Magnetnadel führt, und wenn diese eine constante Ablenkung zeigt.

Statt der oben angegebenen Stoffe für das Bad, kann man aber auch verschiedene andere Verbindungen mit gleichem Resultate anwenden. Das Cyankalium läßt sich durch Kaliumeisencyanür, und das Goldcyanid durch Goldoxyd, oder Kaliumgoldchlorid, oder durch Schwefelgold ersetzen. Die Vergoldung von Eisen, Stahl oder Zinn geschieht auf ganz ähnliche Weise, nur muß man das Stück vor der Vergoldung durch Eintauchen in ein Bad aus 1 Th. Kupfercyanür und 10 Th. Cyankalium in 100 Th. Wasser gelöst, mit einer schwachen Kupferschicht überziehen.

Galvanische Versilberung.

§ 1163. Die galvanische Versilberung wird hauptsächlich für Gegenstände aus Argentan angewandt; und man verfertigt auf diese Weise sehr brauchbares und dem Silber ganz täuschend ähnliches Tischgeräth. Die Stärke der Versilberung läßt sich beliebig abändern. Das Silberbad erhält man aus 100 Th. destillirtem Wasser, 10 Th. Cyankalium und 1 Th. Cyansilber. Die Arbeit wird ebenso wie die Vergoldung ausgeführt. Natür-

lich ersetzt man die Goldplatten durch Silberplatten. Die versilberten Stücke sind matt weiß, wenn sie aus dem Bade kommen; sie werden mit dem Polirstahl polirt, darauf in eine Lösung von Borax getaucht und in der Muffel zum Dunkelrothglühen erhitzt; nach dem Erkalten taucht man die Stücke in verdünnte Schwefelsäure und läßt sie trocknen.

Auf ganz analogem Wege kann man Kupfer und Silber platiniren; aber die abgesetzte Platinschicht haftet sehr schlecht, so daß es bisher noch nicht gelungen ist, platinirte Gegenstände darzustellen, die nicht leicht von Salpetersäure angegriffen wären.

Um andere Metalle mit Zink oder Blei zu überziehen, bedient man sich einer Auflösung von Zinkoxyd oder Bleioxyd in Cyankalium.

Galvanoplastik.

§ 1164. Mittelst eines schwachen elektrischen Stroms läßt sich eine zusammenhängende und feste Kupferschicht auf einen gegebenen Gegenstand so niederschlagen, daß man das Kupferstück davon abheben kann, welches dann die erhabenen Stellen jenes Gegenstandes vertieft mit großer Vollkommenheit wiedergiebt. Die so erhaltene Kupferplatte kann als Form dienen, um darauf mittelst eines elektrischen Stroms einen zweiten Absatz von metallischem Kupfer zu erhalten, welcher den ersten Gegenstand völlig treu wiedergiebt. Man benutzt dies Verfahren, um Münzen und Medaillen, ja selbst gestochene Kupferplatten zu vervielfältigen, von denen dann beliebig viele Abdrücke erhalten werden können. Der elektrische Strom wird mittelst ähnlicher schwacher Säulen erregt, wie wir sie bei der galvanischen Vergoldung beschrieben haben. Das Bad besteht aus einer gesättigten schwach sauren Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd; die Form, worauf sich das Kupfer niederschlagen soll, wird mit dem negativen Pole in Verbindung gesetzt. Der positive Pol wird von einer Kupferplatte gebildet, deren Oberfläche der der Form ziemlich gleich kommt; sie wird in geringem Abstande von dieser, parallel zu ihr, befestigt. Um

eine Medaille galvanoplastisch zu vervielfältigen, nimmt man von ihr zuerst eine vertiefte Form, entweder in Gyps (§ 560), oder in leichtflüssigem Metall (§ 316), oder selbst in Stearinsäure. Die Form aus Gyps muß vorher wasserdicht gemacht werden; man taucht sie einige Augenblicke in ein geschmolzenes Gemenge von Stearinsäure mit etwas weißem Wachs; die innere Fläche wird dann gleichförmig mit geschlämmtem Graphit ausgepinselt, um die Oberfläche der Form leitend für den elektrischen Strom zu machen. Sie wird dann an einen schmalen Kupferstreifen befestigt, der sie von außen umgiebt und mit dem negativen Pole der Säule verbindet. Die so in die Kupferlösung gesenkte Form bedeckt sich bald mit einer Kupferlage, die um so dicker wird, je länger man sie in dem Bade läßt; der galvanoplastische Abdruck löst sich von der Form leicht ab, und kann beliebig oft wiederholt werden. Das Kupfer zeigt sich krystallinisch körnig; aber äußerst feinkörnig, wenn der Strom schwach ist. Die geringere Dichtigkeit dieses Kupfers, im Vergleich zu dem geschmolzenen oder gewalzten Kupfer giebt sich am Klange zu erkennen.

Um Münzen galvanoplastisch zu vervielfältigen, bedarf man keiner besonderen Säule, sondern man kann die Vorrichtung so treffen, daß der Strom im Bade selbst erregt wird. Fig. 582 zeigt einen kleinen Apparat, wie er gewöhnlich dazu angewandt wird. Die Glasschale A ist mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gefüllt; um sie stets auf gleicher Concentration zu erhalten, trotz des metallisch ausgefällten Kupfers, legt man auf die Unterlage m noch Krystalle des schwefelsauren Salzes. Ein an beiden Enden offener Glascylinder ruht, vom Halter l, l′, l″, getragen, im Innern des Gefäßes A; unten wird der Cylinder durch eine Blase verschlossen. In den Cylin-

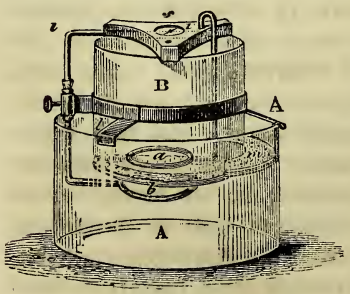


Fig. 582.

der B kommt nun schwache verdünnte Schwefelsäure. Die beiden Metallringe a, b, werden von einem gebogenen Metallstäbchen getragen, und zwar der eine a in der Schwefelsäure, der andere b in der Kupferlösung. Beide Ringe sind also durch die Membran geschieden. Auf den Ring a wird eine amalgamirte Zinkplatte, auf den Ring b die gehörig vorbereitete Form gelegt, auf der man den Niederschlag erhalten will. Die Intensität des elektrischen Stromes beurtheilt man auf die Weise, daß man den oberen Arm ii' der Metallstäbe, die die Ringe a und b tragen, unter einer frei spielenden Magnetnadel herführt, deren Abweichungen mit der Intensität des Stromes in Verhältniß stehen.

Die Analyse und das Probiren von Goldlegirungen.

§ 1165. Die Analyse von Legirungen aus Gold und Kupfer führt man auf die Weise aus, daß man dieselben mit Blei cupellirt; man verfährt dabei ganz, wie bei der Cupellation von Legirungen aus Silber und Kupfer. Wenn die Legirung kein Silber enthält, so giebt das Gewicht des erhaltenen Goldkorns ziemlich genau den Feingehalt an. Aus silberhaltigen Goldlegirungen erhält man Gold und Silber genau mit einander verbunden im rückständigen Korn. Bei dieser direkten Bestimmung des Goldgehaltes durch Cupellation kann jedoch leicht der Gehalt auf $^{3}/_{000}$ zu hoch oder auch zu niedrig gefunden werden. Ist die Temperatur der Muffel zu hoch, so wird etwas Gold von der Kapelle absorbirt, wenn aber die Temperatur zu niedrig ist, so hält das Gold etwas Kupfer und Blei zurück. Durch Verflüchtigung erleidet das Gold weniger Verlust, als das Silber.

Um die Goldmenge genau zu bestimmen, welche in einer dreifachen Legirung vorkommt, wird sie zuerst bei mäßiger Hitze cupellirt unter Zusatz einer gewissen Menge von Blei und Silber. Man erhält so eine Legirung von Silber und Gold, aus welcher durch überschüssige Salpetersäure alles Silber ausgezogen wird; genau erfolgt diese Scheidung aber nur bei einem gewissen

Verhältniß zwischen Gold und Silber. Wäre zu wenig Silber da, so würde die Salpetersäure nur eine unvollständige Scheidung bewirken; wenn das Silber in zu großem Ueberschuß vorhanden ist, so lösen sich freilich Silber und Kupfer vollständig auf, das Gold scheidet sich aber so feinpulverförmig ab, daß es schwer hält, dasselbe ohne Verlust zu sammeln. Die Erfahrung hat als den günstigsten Ausgangspunkt für diese Analyse eine Legirung von ¼ Gold mit ¾ Silber ergeben. Aus einer solchen Legirung bleibt das Gold nach der Behandlung mit Salpetersäure nicht nur silberfrei, sondern auch im zusammenhängenden Zustande zurück, wenn man mit der gehörigen Sorgfalt arbeitet. Man nennt diese Scheidungsmethode die Scheidung in die Quart oder die Quartation.

Die Größe des Bleizusatzes bei der Cupellirung einer Legirung hängt von ihrem Feingehalte ab. Diese Verhältnisse sind in folgender Tabelle angegeben:

Der Goldgehalt in der Kupferlegirung:	Der erforderliche Bleizusatz, um bei der Cupellation alles Kupfer fortzuschaffen:
1000 Tausendtel	1 Theil
900	10 „
800	16 „
700	22 „
600	24 „
500	26 „
400, 300, 200, 100	34 „

Hat man den Feingehalt einer Goldmünze zu bestimmen, deren gesetzlicher Gehalt $^{900}/_{000}$ ist, so nimmt man gewöhnlich 0,500 Gr. der Legirung, worin 0,450 Gr. Gold enthalten sein sollte; man setzt zur Quartation 1,350 Silber und 5 Gr. Blei hinzu. Wenn man den Feingehalt einer zu probirenden Legirung auch nicht annähernd kennt, so müßte man den Gehalt zuerst annäherungs-

weise durch den Strich auf dem Probirstein bestimmen, was wir gleich näher beschreiben werden.

In die geheizte Kapelle kommt zuerst das Blei, und wenn dieses gut geschmolzen ist, setzt man die in ein wenig Papier gewickelte Legirung von Gold und Silber zu. Man läßt die Cupellation wie gewöhnlich gehn; wegen des Spratzens braucht man hier nicht besorgt zu sein, weil goldhaltiges Silber nicht spratzt. Nach dem Blicken zieht man die Kapelle sogleich aus der Muffel, um den Verlusten durch Verdampfen vorzubeugen. Nach dem Erkalten wird das Korn mit dem Hammer auf einem Ambos abgeplattet; man glüht es noch einmal aus und walzt es zwischen Cylindern zum dünnen Bleche aus. Das so erhaltene zarte Blättchen wird zu einer Spirale aufgerollt. Das Röllchen kommt dann in den Probirkolben (Fig. 583), worin man es mit 30 Gr. Salpetersäure zu 22° B. 20 Minuten lang sieden läßt. Man gießt die helle Lösung ab und setzt mit 30 Gr. Salpetersäure von 32° B. das Kochen noch 10 Minuten fort; nach dem Abgießen der klaren Lösung wird das rückständige Goldröllchen mehrmals abgewaschen; endlich füllt man das Kölbchen völlig mit Wasser, hält die Oeffnung verschlossen, kehrt es um, und läßt das zusammenhängende Goldröllchen in einen kleinen Schmelztiegel fallen; nach dem Abgießen des Wassers wird der Tiegel in der Muffel zum Rothglühen erhitzt. Man behandelt die Legirung nicht gleich mit starker Säure, um zu vermeiden, daß sich das Gold zertheilt; bei gehöriger Vorsicht und Sorgfalt bleibt das Gold als eine schlammige, braune, sehr zerreibliche Masse zurück, deren Volum noch ziemlich demjenigen der anfänglichen Legirung gleich ist; aber beim Erhitzen im Tiegel zieht sich dieser Goldschwamm stark zusammen zu einer festeren Masse von der Farbe und dem Glanze des geschmeidigen Goldes. Nach diesem Glühen wird das Röllchen gewogen. Man findet auf diese Weise den Feingehalt bis auf $\frac{1}{1000}$ sehr genau.

Fig. 583.

Direkte Controllproben mit Legirungen, die aus gewogenen Mengen der reinen Metalle erhalten waren, haben gezeigt, daß

bei sorgfältiger Arbeit, nach dem oben beschriebenen Verfahren, nur folgende Fehler auftreten:

Wahrer Feingehalt:	Gefundener Feingehalt:	Differenz:
900	900,25	+0,25
800	800,50	+0,50
700	700,00	0,00
600	600,00	0,00
500	499,50	—0,50
400	399,50	—0,50
300	299,50	—0,50
200	199,50	—0,50
100	99,50	—0,50

Das Probiren durch den Strich.

§ 1166. Das so eben beschriebene Probir-Verfahren ist bei kleinen feinen Goldarbeiten nicht anwendbar, weil man solche Stücke ganz zerstören müßte, wenn man sie auf jene Weise probiren wollte. Diese kleineren Schmucksachen aus Gold müssen auf eine Weise probirt werden, die sie nicht beschädigt und doch eine Genauigkeit von $\frac{1}{100}$ gestattet. Es besteht im Wesentlichen darin, daß man mit dem Golde einen Strich macht auf einen sehr harten schwarzen Stein. Der Probirer schätzt dann den Feingehalt der Legirung nach der Farbe der Striche und nach deren Verhalten gegen Salpetersäure, die mit wenig Chlorwasserstoffsäure versetzt ist. Jener schwarze Stein, der Probirstein, ist meistens ein durch etwas Bitumen schwarz gefärbter Quarz, der früher aus Lydien zu uns kam, aber auch in Böhmen, Sachsen und Schlesien als Rollkiesel in Geschieben vorkommt. Die wesentlichen Anforderungen für einen guten Probierstein sind: eine intensiv schwarze Farbe, um die von Säuren nicht veränderten Goldtheilchen des Striches leicht unterscheiden zu können, dann eine genügende Härte und gelinde Rauhigkeit, um das Gold hinreichend anzugreifen.

Der Probirer bedient sich einer Reihe sogenannter Probirnadeln, die aus Legirungen von Kupfer und Gold nach genau bekannten Verhältnissen verfertigt sind. Mit dem Striche dieser

Probirnadeln von verschiedenem Feingehalt wird der Strich der Probe verglichen, sowohl vor als auch nach der Behandlung mit Säure.

Die zu diesen Proben dienende Säure hat eine Dichtigkeit von 1,34, und man versetzt sie mit 2% Chlorwasserstoffsäure. Die ersten Striche, welche ein Objekt auf dem Probierstein giebt, dürfen nicht zur Beurtheilung dienen, erst die letzten Striche, nachdem man mehrere gemacht hat, können gebraucht werden; die ersten Striche würden stets einen zu hohen Gehalt ergeben, weil sie von der Oberflächenschicht abstammen, worin der Goldgehalt durch das sogenannte Färben auf das Maximum gebracht worden ist. Unmittelbar neben den letzten Probirstrich, macht man nun Striche mit derjenigen Probirnadel, deren Gehalt man der Probe am nächsten glaubt. Nachdem man die Striche verglichen hat, fährt man über beide mit einem Glasstäbchen, welches in die Säure getaucht ist, und prüft dann die Farbe, welche die Säure auf jedem Striche annimmt und die Art, wie die Striche angegriffen werden.

Platin.

Aequivalent: Pt = 1232,0.

§ 1167. Das Platin wurde erst gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts in Europa eingeführt; während es in Amerika schon lange bekannt war unter dem Namen platina, was im Spanischen geringes Silber bedeutet (la plata, das Silber); da man aber nicht verstand es zu bearbeiten, so blieb es ohne Anwendung. Das verarbeitete Platin des Handels ist fast rein, es enthält gewöhnlich nur ein wenig Iridium, wodurch seine Härte erhöht, aber seine Geschmeidigkeit vermindert wird. Um reines Platin zu erhalten, löst man das käufliche in Königswasser auf. Nachdem die meiste freie Säure durch gelindes Abdampfen entfernt ist, wird die filtrirte Lösung mit Chlorkalium versetzt; der entstehende gelbe krystallinische Niederschlag ist eine Verbindung von Chlorkalium mit Platinchlorid, die in Wasser nur wenig löslich ist; auch das etwa anwesende Iridium

geht als Chlorkalium-Iridiumchlorid in diesen Niederschlag über, und färbt ihn dann mehr oder weniger bräunlichroth. Der Niederschlag wird mit kohlensaurem Kali gemengt und in einem Schmelztiegel zum Rothglühen erhitzt. Es entsteht Chlorkalium und metallisches Platin, während sich Sauerstoff und Kohlensäure entwickeln. Das Iridiumchlorid wird zwar in diesem Falle auch zersetzt, aber es bleibt als Oxyd zurück. Man wäscht das Chlorkalium mit heißem Wasser leicht fort; aus dem Rückstande wird durch schwaches Königswasser das Platin ausgezogen und das Iridium bleibt als Oxyd zurück. Die Platinlösung wird nach dem Abdampfen der überschüssigen Säure mit einer Auflösung von Salmiak gefällt; es entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von Chlorammonium-Platinchlorid, $NH^4Cl + PtCl^2$, der gut ausgewaschen und zum Rothglühen erhitzt wird; das Platin bleibt dann rein als sogenannter Platinschwamm zurück. Um daraus geschmeidiges Platin zu erhalten, verfährt man folgendermaßen: der Schwamm kommt in den Messingcylinder gfhe (Fig. 584), der unten in eine Stahlschale abcd paßt. Ein Stahlstempel ik paßt in den Cylinder; wenn der Cylinder halb mit Platinschwamm gefüllt ist, setzt man den Stempel ein, und hämmert den Stempel anfangs schwach, allmählig stärker hinein. Der Platinschwamm reducirt sich auf ein viel kleineres Volum, und bald zieht man denselben in Form einer ziemlich dichten Scheibe aus dem Cylinder. Man erhitzt diese Scheibe in einer Muffel zum Weißglühen und hämmert sie auf einem Ambos. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Arbeit erhält man ein vollkommen geschmeidiges Platinblech, was sich unter einer kleinen Walze gut ausplatten läßt.

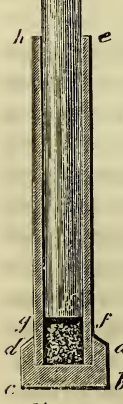


Fig. 584.

§ 1168. Das Platin widersteht ohne zu schmelzen dem heftigsten Feuer, was man in irgend einem Ofen hervorbringen kann; aber vor dem Knallgasgebläse schmilzt es; ebenso zwischen zwei Kohlenspitzen, welche als Entlader einer kräftigen Säule dienen; man

kann auf diese Weise in wenigen Augenblicken Platinmassen schmelzen, die mehrere Gramme wiegen. Das Platin läßt sich bei Weißglühhitze für sich allein schmieden und schweißen. Seine Farbe ist grauweiß; es nimmt einen bedeutenden Glanz an. Im ganz reinen Zustande ist es sehr geschmeidig; aber schon eine sehr geringe Beimengung eines fremden Körpers genügt, um im Platin diese Eigenschaft wesentlich zu vermindern. Auch seine Zähigkeit ist sehr bedeutend; ja, die des reinen Platins ist fast der des Eisens gleich; das Platin des Handels, welches stets etwas Iridium enthält, besitzt eine viel geringere Zähigkeit, denn ein gewöhnlicher Platindraht von 2 Millimeter reißt oft bei einer Belastung von 125 Kilogramm. Die Dichtigkeit des gehämmerten oder gewalzten Platins beträgt 21,5.

Das Platin oxydirt sich bei keiner Temperatur. Nur wenige Säuren wirken darauf ein, Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure gar nicht; wenn das Platin die gehörige Menge Silber enthält, so wird es von Salpetersäure aufgelöst, das eigentliche Lösungsmittel für Platin ist Königswasser.

Durch Schmelzen mit Kali, Natron und vorzüglich mit Lithion, bei Rothglühhitze wird das Platin stark angegriffen; von kohlensauren Alkalien wird es dagegen nicht verändert. Noch heftiger als von reinem Kali wird das Platin von einem Gemenge von salpetersaurem und reinem Kali angegriffen. Gewalztes Platin wird von Schwefel, Phosphor und Arsenik erst nach langem Schmelzen angegriffen; das schwammige Platin verbindet sich dagegen leicht mit diesen Metalloiden zu schmelzbaren und sehr spröden Verbindungen. Eine Mischung von Kohle und Kieselsäure greift beim Glühen das Platin ebenfalls an: und das ist am häufigsten der Grund des Verderbens der oft im Kohlenfeuer geglühten Platintiegel. Die Oberfläche der Tiegel wird dadurch runzlig und das Metall spröde. Um die Tiegel gut zu erhalten, vermeidet man es, sie direkt in Berührung mit Kohlen zu erhitzen; man stellt sie lieber in einen Thontiegel, auf dessen Boden man etwas gebrannten Kalk oder etwas Magnesia legt.

§ 1169. Man kann das Platin auch als einen fein zertheilten Niederschlag erhalten, welcher Platinschwarz ge-

nannt wird. Das Platin in dieser Form besitzt merkwürdige Eigenschaften, bei denen wir etwas verweilen müssen. Man erhält Platinschwarz durch Reduction des Platins aus seinen Lösungen mittelst leicht verbrennlicher organischer Substanzen. Gewöhnlich läßt man eine Lösung von Platinchlorid mit kohlensaurem Natron und Zucker sieden; dabei bildet sich Chlornatrium und ein Theil des Zuckers zerfällt in Wasser und Kohlensäure. Man muß den Kolben mit der Lösung fleißig umschütteln, weil sich sonst das reducirte Platin sehr fest an die Glaswand ansetzt. Der Niederschlag wird filtrirt, gewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet.

Man stellt das Platinschwarz auch auf die Weise dar, daß man Platinchlorür, $PtCl$, in einer concentrirten Lösung von Kali löst, und die kochende Lösung mit Alkohol in kleinen Portionen versetzt. Es entsteht ein sehr heftiges Aufbrausen durch die gebildete und entweichende Kohlensäure, und das metallische Platin fällt nieder. Bisweilen bereitet man das Platinschwarz auch durch Zersetzung des schwefelsauren Platinoxydes mit Alkohol.

Das metallische und sehr fein zertheilte Platin besitzt in ausgezeichnetem Grade das Vermögen die Gase zu verdichten. So absorbirt z. B. Platinschwarz in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas sein mehr als hundertfaches Volum von Sauerstoffgas und vermag dann ausgezeichnete Verbrennungserscheinungen hervorzubringen. Läßt man z. B. einen Tropfen absoluten Weingeist auf Platinschwarz fallen, das sich mit Sauerstoffgas beladen hat, so tritt Entzündung ein und die ganze Masse wird glühend. Wenn man eine Schale mit Platinschwarz unter eine mit Luft gefüllte Glocke stellt, deren Wände mit Weingeist benetzt sind, so werden die Dämpfe des Alkohols langsam verbrannt und in Essigsäure verwandelt. Am kräftigsten zeigt das durch Reduction des schwefelsauren Platinoxydes mit Alkohol erhaltene Platinschwarz diese Wirkung, welche sich auf folgende Weise messen läßt: Man läßt etwas wässrige Ameisensäure (eine organische Säure, die sich durch Oxydation sehr leicht in Wasser und Kohlensäure zersetzt) in einen getheilten und mit Quecksilber gefüllten Cylinder emporsteigen. Unter diese Glocke bringt man

ein bestimmtes Gewicht Platinschwarz, was in feines Fließpapier eingewickelt ist. Die Entwickelung von Kohlensäure beginnt sogleich und ist nach wenigen Minuten vollendet. Aus dem entwickelten Gasvolum ergiebt sich direkt das Volum des vom Platin absorbirt gewesenen Sauerstoffs.

Diese Eigenschaft des Platinschwarz zeigt auch, obgleich in minderem Grade, der Platinschwamm und selbst das Platinblech. So haben wir gesehen (§ 74), daß ein Platinschwamm, wenn wir ihn in eine mit Knallgas gefüllte Glocke bringen, die Explosion des Gases sogleich bewirkt. Auch wenn man einen Strahl von Wasserstoffgas an der Luft auf Platinschwamm strömen läßt, so entzündet sich das Wasserstoffgas. Man hat diese Eigenschaft benutzt zur Einrichtung der bekannten Platina-Feuerzeuge.

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das Platinblech diese Eigenschaft nicht, aber wohl, wenn es auf etwa 200° erhitzt ist. Wenn man über den Docht einer Weingeistlampe einen spiralförmigen Platindraht (Fig. 585) befestigt, dann die Lampe anzündet, und sobald der Platindraht zum Rothglühen erhitzt ist, die Flamme ausbläst (ohne gegen den Draht zu blasen, der dadurch zu stark abgekühlt werden würde), so bleibt die Platinspirale immer fort glühend. Der Dampf des vom Docht verdunstenden Weingeistes verbrennt hier in Berührung mit dem Platin, und entwickelt dabei hinlängliche Wärme um das Platin glühend zu erhalten. Noch besser gelingt dieser Versuch mit der sogenannten: Davy'schen Lampe ohne Flamme, wenn man dem Weingeist etwas Aether zusetzt. Ebenso hält sich eine Spirale von Platindraht glühend, wenn sie zuerst zum Rothglühen erhitzt wird, und mit einem Pappdeckel, woran sie befestigt ist, auf ein Glas (Fig. 586) gedeckt wird, worin ein wenig Aether enthalten ist. Die Alkohol und Aether-Dämpfe werden in diesem Falle nur unvollständig verbrannt, es bilden sich dabei flüchtige Substanzen von saurem und erstickendem Geruche, die wir später betrachten werden.

Fig. 585.

Fig. 586.

Wird Platinschwamm in ein Gemenge von

Stickoxydgas, Ammoniak und Sauerstoffgas gebracht, so entsteht wasserhaltige Salpetersäure. Aus einem Gasgemenge von Stickoxyd und Wasserstoffgas bildet sich, sobald es mit Platinschwamm in Berührung kommt, Ammoniak. Zum Gelingen dieses Versuches leitet man am besten das Gas über den Platinschwamm, der in einem Glasrohr auf 150—200° erhitzt ist.

Der Platinschwamm verliert nach einiger Zeit diese Eigenschaft; um sie ihm wieder zu ertheilen, braucht man ihn nur etwas mit Salpetersäure und darauf zum Dunkelrothglühen zu erhitzen. Das Platinschwarz verliert seine Wirksamkeit ebenfalls mit der Zeit; man erhitzt es dann mit Salpetersäure, wäscht es aus und trocknet es bei gelinder Wärme.

Verbindungen des Platins mit Sauerstoff.

§ 1170. Das Platin kann sich mit Sauerstoff direkt nur unter Mitwirkung der ätzenden Alkalien verbinden, wenn es damit bei Rothglühhitze geschmolzen wird: Man kennt zwei Oxydationsstufen des Platins:

Platinoxydul, PtO,
Platinoxyd, PtO^2.

Beide Oxyde sind schwache Basen; mit den starken Säuren bilden beide Salze, die sich bei starkem Erhitzen zersetzen und metallisches Platin zurücklassen.

Das Platinoxydul, PtO, erhält man durch Zersetzung des Platinchlorürs, $PtCl$, mittelst einer Auflösung von Aetzkali. Es bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches Platinoxydulhydrat ist. In einer concentrirten Lösung von reinem Kali löst es sich mit brauner Farbe. Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Wasser, hernach seinen Sauerstoff. Die Auflösungen des Oxydulhydrates in Säuren sind dunkelbraun und werden durch Chlorammonium nicht gefällt.

Das Platinoxyd, PtO^2, wird auf die Weise dargestellt, daß man salpetersaures Platinoxyd mit halb soviel Kali versetzt, als zur vollständigen Zersetzung dieses Salzes nöthig wäre; der

voluminöse braune Niederschlag ist Platinoxydhydrat, PtO^2+2HO. Bei Zusatz von mehr Kali würde der Niederschlag kalihaltig werden. Eine leichtere Darstellungsweise ist folgende: eine Lösung von Platinchlorid, $PtCl^2$, wird mit Aetzkali in großem Ueberschuß versetzt; das anfangs gefällte gelbe Doppelsalz, Chlorkalium-Platinchlorid löst sich beim Erwärmen in überschüssigem Kali wieder auf. Die Lösung enthält nun das Platinoxyd, PtO^2, mit Kali verbunden, als platinsaures Kali. Uebersättigt man die Flüssigkeit mit Essigsäure, so fällt Platinoxydhydrat nieder. Schon bei mäßiger Wärme verliert dieses sein Wasser und hinterläßt schwarzes Platinoxyd, PtO^2. Bei weiterem Erhitzen giebt es allen Sauerstoff ab. Als Hydrat löst es sich in Säuren mit orangegelber Farbe; nach dem Glühen ist es unlöslich. Auch in starker Aetzkali-Lösung wird das Hydrat sehr leicht aufgelöst und beim Verdunsten einer solchen Auflösung krystallisirt platinsaures Kali.

In unauflöslichem Zustande erhält man platinsaures Kali oder Platinoxyd-Kali, wenn man Chlorkalium-Platinchlorid mit concentrirter Kalilauge zur Trockne verdampft und bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Auswaschen mit Wasser bleibt das platinsaure Kali als eine braune Masse zurück, aus der Essigsäure das Kali auflöst und Platinoxydhydrat (oder die Platinsäure), PtO^2+2HO, abscheidet.

Ammoniak giebt mit einer Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd einen braunen Niederschlag, der ein basisches Doppelsalz ist. Läßt man denselben einige Zeit mit Aetznatron digeriren, so erhält man eine Verbindung, die bei 120° sehr heftig verpufft. Sie wird als eine Verbindung von Platinbioxyd mit Ammoniak betrachtet. Durch Stoß explodirt sie nicht.

Platinoxydulsalze.

§ 1171. Diese Salze bieten nur wenig Interesse dar und sind bisher sehr wenig studirt. Ihre braunen Lösungen krystallisiren nicht; die verdünnten Lösungen werden von Kali nicht gefällt. Kohlensaure Alkalien geben einen braunen Niederschlag, der

aber in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Schwefelwasserstoff und Ammonsulfhydrat geben darin schwarze Niederschläge.

Das oxalsaure Platinoxydul ist das einzige Platinoxydulsalz, was bisher krystallisirt erhalten ist. Zu seiner Darstellung wird Platinbioxydhydrat mit aufgelöster Oxalsäure erhitzt; das Bioxyd wird zu Oxydul reducirt, welches sich in der überschüssigen Oxalsäure unter Entwickelung von Kohlensäure auflöst. Aus der verdunsteten Lösung schießt das oxalsaure Platinoxydul in kleinen kupferrothen Nadeln an.

Platinoxydsalze.

§ 1172. Die Platinoxydsalze sind orangegelb; Kali giebt damit einen braunen Niederschlag, der sich im überschüssigen Kali wieder auflöst. Schwefelwasserstoff und Ammonsulfhydrat geben schwarze Niederschläge, die sich in großem Ueberschuß des Ammonsulfhydrates wieder auflösen. Alle diese Salze zersetzen sich in der Hitze und hinterlassen metallisches Platin. Eisen und Zink fällen daraus Platin als ein schwarzes Pulver. Chlorkalium und Chlorammonium geben damit krystallinische gelbe Niederschläge, $KCl + PtCl^2$, $NH^4Cl + PtCl^2$. In Wasser sind diese beiden Verbindungen sehr schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich. Das Ammoniumplatinchlorid, $NH^4Cl + PtCl^2$, hinterläßt beim Glühen metallisches Platin.

Das Platinchlorid ist die gewöhnlich gebrauchte Platinlösung. Kali und Ammoniak sowie ihre Salze geben mit Platinchlorid jene beiden Doppelchloride; Natron und dessen Salze fällen das Platinchlorid nicht.

Schwefelsaures Platinoxyd.

§ 1173. Die bequemste Darstellungsweise des schwefelsauren Platinoxydes ist, daß man Schwefelplatin, was durch Schwefelwasserstoff aus Platinchlorid gefällt ist, mit rauchender Salpetersäure behandelt, und mit etwas Schwefelsäure zur Trockne ver-

dampft, um alle rückständige Salpetersäure auszutreiben. Es bleibt eine dunkelbraune Masse zurück, die sich in Wasser mit brauner Farbe löst.

Salpetersaures Platinoxyd.

§ 1174. Das salpetersaure Platinoxyd erhält man durch vorsichtiges genaues Ausfällen einer Platinchlorid-Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach dem Abfiltriren des Chlorsilbers wird die Lösung verdampft, sie läßt sich aber nur schwierig krystallisiren. Man kann dies Salz auch durch Auflösen von Platinoxydhydrat in Salpetersäure erhalten.

Verbindungen des Platins mit Schwefel.

§ 1175. Wenn Platin in sehr fein zertheiltem Zustande in Schwefeldampf zum Rothglühen erhitzt wird, so verbindet es sich direkt mit dem Schwefel. Ein reineres Produkt erhält man durch Erhitzen von gleichen Theilen Chlorammonium-Platinchlorid und Schwefel, bis aller Salmiak und aller überschüssige Schwefel verdampft ist. Das so erhaltene Schwefelplatin, PtS, entspricht dem Oxydul, PtO; es bildet eine graue sehr spröde Masse.

Das dem Bioxyde entsprechende Platinsulfid, PtS^2, kann nur auf nassem Wege dargestellt werden; am besten leitet man Schwefelwasserstoff durch eine Auflösung von Chlornatrium-Platinchlorid. Das Sulfid, PtS^2, ist eine Sulfosäure und verbindet sich mit alkalischen Schwefelmetallen.

Verbindungen des Platins mit Chlor.

§ 1176. Man kennt die den Oxyden entsprechenden Verbindungen.

Platinchlorür, $PtCl$, entsteht, wenn getrocknetes Platinchlorid, $PtCl^2$, im Oelbade langsam bis auf 200° erhitzt und

so lange in dieser Temperatur erhalten wird, als sich noch Chlor entwickelt. Nachdem das Chlorid die Hälfte seines Chlors verloren hat, bleibt das Platinchlorür als ein dunkelgrünes Pulver zurück. Auch wenn man einen Strom von schwefliger Säure durch Platinchlorid leitet, wird grünlich graues Platinchlorür gefällt; hiebei darf aber keine überschüssige Säure zugegen sein, da sich so schon freie Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure durch die Zersetzung bilden. Platinchlorür ist in Wasser unlöslich, aber in Chlorwasserstoffsäure löslich. In der salzsauren Lösung desselben bringen Chlorkalium und Chlorammonium keinen Niederschlag hervor; wird die Lösung aber eingedampft, so bilden sich schöne Krystalle der Doppelchlorüre $KCl+PtCl$ oder $NH^4Cl+PtCl$.

Platinchlorid erhält man durch Auflösen von Platin in Königswasser, Verdampfen der freien Säure bei mäßiger Wärme und Auflösen des Rückstandes in Wasser. Diese Lösung ist bräunlich gelb; sie ist dunkler gefärbt, wenn sie Platinchlorür enthält. Das Platinchlorid bleibt nach dem Verdampfen der wässrigen Lösung als eine unkrystallinische braune zerfließliche Masse zurück. In Alkohol ist es leicht löslich. Es bildet mit vielen Chlormetallen Doppelverbindungen, von denen die mit Chlorammonium und die mit Chlorkalium, wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und ihrer Unlöslichkeit in Alkohol in der analytischen Chemie wichtig geworden sind. Wir haben diese Verbindungen schon bei der Bestimmung des Kali's (§ 527) erwähnt. Wenn man diese Doppelchlorüre in heißem Wasser löst und die Lösung freiwillig verdampfen läßt, so erhält man diese Verbindung in orange-gelben scharf ausgebildeten regulären Oktaedern, $KCl+PtCl^2$ oder $NH^4Cl+PtCl^2$. Chlornatrium bildet eine ähnliche Doppelverbindung, aber sie ist in Wasser, selbst in Alkohol leicht löslich; aus der wässrigen Lösung erhält man sie nach dem Verdampfen in schönen gelben Krystallen, $NaCl+PtCl^2+6HO$.

Wenn man ein inniges Gemenge eines solchen alkalischen Doppelchlorürs mit seinem 2—3fachen Gewichte des alkalischen Chlorürs in einem Schmelztiegel langsam erhitzt, so scheidet

sich metallisches Platin in glänzenden krystallinischen Blättchen aus, die man durch Auswaschen des Salzes mit Wasser leicht abscheiden kann.

§ 1177. Wird eine Auflösung von Platinchlorür in verdünnter Salzsäure nach und nach mit Aetzammoniak versetzt, so scheiden sich kleine grüne Nadeln ab, deren Formel ist $PtCl.NH^3$; man nennt diese Substanz Platinchlorür-Ammoniak. Am einfachsten erhält man sie, wenn man durch eine kochende Lösung von Platinchlorid, die überschüssige Salzsäure enthält, so lange schweflige Säure hindurchleitet, als die Lösung noch durch Salmiak gefällt wird. Das Chlorid wird dadurch zu Chlorür reducirt. Wird der Niederschlag mit Ammoniak übergossen, so krystallisirt beim Erkalten Platinchlorür-Ammoniak. Diese Verbindung besitzt eine merkwürdige Beständigkeit; kaum von den kräftigsten Säuren wird sie etwas angegriffen; erst nach langem Erhitzen mit diesen Säuren wird das Ammoniak vollständig ausgezogen.

Platinchlorür-Ammoniak löst sich in einer heißen Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak; beim Erkalten scheidet es sich in gelben Krystallen wieder aus, die nur eine isomerische Modification des ursprünglichen Platinchlorür-Ammoniaks zu sein scheinen. Beim Erhitzen auf 300° wird es zersetzt und hinterläßt metallisches Platin.

§ 1178. Läßt man das Platinchlorür-Ammoniak sehr lange mit überschüssigem concentrirten wässrigen Ammoniak digeriren, so erhält man eine gelblich-weiße Verbindung, die sich in heißem Wasser auflöst und beim Erkalten in großen Prismen krystallisirt; ihre Formel ist $PtCl.N^2H^6+HO$. Aus der Lösung dieses Körpers wird durch salpetersaures Silberoxyd alles Chlor als Chlorsilber gefällt und aus der so zersetzten Lösung krystallisirt nach dem Verdunsten das Salz: $(PtO.N^2H^6).NO^5$. Wird das Chlor mit schwefelsaurem Silberoxyd ausgefällt, so erhält man das schwefelsaure Salz: $(PtO.N^2H^6).SO^3$. Die Verbindung $(PtO.N^2H^6)$ ist also eine wirkliche Basis, die mit Säuren krystallisirbare Salze giebt; sie läßt sich aber auch abscheiden, wenn man ihr schwefelsaures Salz

$(PtO.N^2H^6).SO^3$ so lange mit Barytwasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt und die helle, stark alkalisch reagirende Lösung giebt durch Verdampfen unter der Luftpumpe weiße Krystallnadeln, die das Hydrat dieser Basis, $(PtO.N^2H^6).HO$ darstellen. Wir werden dies Oxyd: Biammon-Platinoxyd nennen, es verbindet sich direkt mit Säuren, selbst mit Kohlensäure und kann das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben. Man hat bisher folgende Verbindungen davon erhalten:

Oxydhydrat	$(PtO.N^2H^6).HO.$
Schwefelsaures Oxyd	$(PtO.N^2H^6).SO^3.$
Salpetersaures Oxyd	$(PtO.N^2H^6).NO^5.$
Neutrales kohlensaures Oxyd	$(PtO.N^2H^6).CO^2+HO.$
Anderthalb kohlensaures Oxyd	$2(PtO.N^2H^6).3CO^2+HO.$
Doppeltkohlensaures Oxyd	$(PtO.N^2H^6).2CO^2+HO.$
Chlorür	$(PtCl.N^2H^6).$
Bromür	$(PtBr.N^2H^6).$
Jodür	$(PtJ.N^2H^6).$

§ 1179. Wenn die Basis $(PtO.N^2H^6).HO$ bis auf 110° erhitzt wird, so verliert sie 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Ammoniak und es bleibt ein in Wasser unlöslicher Körper zurück, der ebenfalls noch eine starke Basis ist und sich direkt mit Säuren verbindet; wir wollen diese Basis Protoammon-Platinoxyd nennen. Man kennt folgende hieher gehörige Verbindungen:

Oxyd	$(PtO.NH^3).$
Salpetersaures Oxyd	$(PtO.NH^3).NO^5.$
Schwefelsaures Oxyd	$(PtO.NH^3).SO^3+HO.$
Chlorür	$(PtCl.NH^3).$
Jodür	$(PtJ.NH^3).$
Cyanür	$(PtCy.NH^3).$

Es ist zu bemerken, daß das Protoammon-Platinchlorür mit dem Platinchlorür-Ammoniak (§ 1177) isomerisch (oder eigentlich metamerisch) ist. Die Salze des Protoammon-Platinoxydes lassen sich leicht in Biammon-Platinsalze verwandeln. Wenn

man die ersteren in überschüssigem Aetzammoniak auflöst, so nehmen sie 1 Aeq. Ammoniak auf und es entstehen wieder Biammon-Platinsalze. Umgekehrt gehen diese durch Erwärmen unter Verlust von 1 Aeq. Ammoniak leicht wieder in Protoammon-Platinsalze über.

§ 1180. Wenn man Biammon-Platinchlorür ($PtCl.N^2H^6$) mit schwacher Salpetersäure kocht, so entwickeln sich rothe salpetrige Dämpfe und es krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von der Formel: $(PtCl.N^2H^6)O.NO^5$; sie kann also als das salpetersaure Salz einer dritten Basis: $(PtCl.N^2H^6)O$ betrachtet werden.

Läßt man Platinchlorür-Ammoniak mit einem großen Ueberschusse von Salpetersäure sieden, so giebt die Lösung beim Verdunsten nach einander zweierlei Krystalle: die ersten sind kleine glänzende Nadeln, die sich in Wasser wenig lösen, und beim Erhitzen verpuffen; ihre Formel ist $(Pt^2ClO^5).N^4H^{12}).2NO^5$; diese Verbindung enthält also eine vierte Basis: $(Pt^2ClO^5.N^4H^{12})$; die Salze dieser Basis mit Kohlensäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Chromsäure lassen sich leicht krystallisirt erhalten, weil sie in Wasser schwer löslich sind.

Nachdem jene erste Krystallisation erfolgt ist, liefert die Mutterlauge noch eine zweite Verbindung $(PtCl^2O^4.N^4H^{12}).2NO^5$, die also das salpetersaure Salz einer fünften Basis $(PtCl^2O^4.N^4H^{12})$ darstellt.

Verbindung des Platins mit Cyan.

§ 1181. Wenn man ein inniges Gemenge von feinzertheiltem Platin mit Kaliumeisencyanür in einem Thontiegel zum Dunkelrothglühn erhitzt, und die erkaltete Masse mit Wasser behandelt, so liefert die Lösung nach dem Verdampfen zuerst Krystalle von unzersetztem Kaliumeisencyanür, bei weiterem Verdunsten krystallisirt dann ein Doppelcyanür von Kalium und Platin, $KCy+PtCy+3HO$. Die Auflösung dieses Kaliumplatincyanürs giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, in denen das Kalium durch das zugesetzte Metall ersetzt ist.

Bestimmung des Platins; seine Trennung von den vorigen Metallen.

§ 1182. Das Platin wird entweder als Metall oder als Chlorammonium-Platinchlorid; sogenannter Platinsalmiak, bestimmt. Wenn das Platin als Chlorid in der Lösung enthalten ist, so wird diese auf dem Wasserbade stark concentrirt und mit dem doppelten Volum Alkohol gemischt, worauf man mit einer Auflösung von Salmiak das Platin vollständig als Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak) fällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol gut ausgewaschen, unter der Luftpumpe getrocknet und gewogen; er enthält 44,23% metallisches Platin. Man kann den Niederschlag auch durch Glühen in einem verschlossenen Tiegel zersetzen und das zurückbleibende metallische Platin wägen; jedoch ist hiebei große Vorsicht nöthig, weil sonst leicht mit den entweichenden Salmiakdämpfen etwas Platin fortgeführt wird. Auch mit Chlorkalium läßt sich das Platin aus seinen Lösungen als Kaliumplatinchlorid fällen, wobei man sonst ganz ähnlich verfährt, wie bei der Fällung mit Salmiak; bei der Zersetzung des Kaliumplatinchlorides durch Erhitzen hat man weniger einen Verlust an Platin zu befürchten; da indessen nach dem Glühen das Platin mit Chlorkalium gemengt zurückbleibt, so muß man den Rückstand mehrmals mit heißem Wasser auswaschen, um das Chlorkalium zu entfernen.

§ 1183. Um das Platin von den bisher betrachteten Metallen zu scheiden, benutzt man entweder die Unlöslichkeit des metallischen Platins in allen Säuren mit Ausnahme des Königswassers und solcher Mischungen, die Chlor entwickeln können, oder die Fällbarkeit des Platins durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen, oder endlich die vollständige Fällung desselben durch Chlorkalium oder Chlorammonium. Es ist aber wohl zu bemerken, daß das Platin, wenn es mit einer beträchtlichen Menge eines in Salpetersäure löslichen Metalles verbunden ist, sich selbst in Salpetersäure mit auflöst, so daß man nur reines Platin als unlöslich in Salpetersäure betrachten kann.

Die Gewinnung des Platins.

§ 1184. Das Platin kommt gediegen in ähnlichen aufgeschwemmten Sandmassen vor, wie das gediegene Gold; solche Sandmassen finden sich meistens an der Mündung von Thälern und zwar gewöhnlich von Serpentinfelsen umgeben. Die hauptsächlichen Lagerstätten des Platins sind in Columbien, Brasilien und am Ural in Sibirien. Das Platin findet sich in feinen Körnern zerstreut in jenem Sande, man hat indessen auch Platingeschiebe bis zu 10 Kilogr. gefunden. Der Platinsand wird gewaschen; man reichert dadurch den Sand immer mehr an, bis man endlich einen sehr gemengten Sand erhält, der außer dem Platin auch die Metalle enthält, welche das Platin gewöhnlich begleiten, nämlich: Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium; ferner: Gold, Silber, Eisen und Kupfer, endlich viele sehr schwere Mineralien, als Magneteisen, Titaneisen, Chromeisen, Kiese u. s. w.

Enthält der Platinsand etwas Wesentliches an Gold, so zieht man dieses vorher durch Amalgamation aus. Das auf mechanische Weise möglichst gereinigte Erz wird im Glaskolben auf dem Sandbade mit Königswasser und überschüssiger Salzsäure erhitzt; um die Auflösung des Iridiums zu verhüten, wendet man die Säuren nicht ganz concentrirt an; der Iridium-Gehalt würde das Platin sonst sehr spröde machen. Für das vollständige Abziehen der entweichenden Dämpfe muß durch einen gut ziehenden Rauchfang gesorgt sein, weil sie durch den Gehalt an Osmiumsäure noch besonders giftig werden. Wenn sich die Lösung geklärt hat, so gießt man sie hell ab und fällt daraus das Platin mittelst Salmiak als Ammoniumplatinchlorid. Die Mutterlauge enthält etwas Platin und einen Theil der fremden Metalle; man fällt dieselben durch Zink- oder Eisen-Bleche. Aus dem so gefällten schwarzen Metallpulver kann man dann noch etwas Platin gewinnen; durch Ausziehen mit Salzsäure wird zuerst ein großer Theil der fremden Metalle entfernt; das

sehr fein zertheilte Platin kann nun durch sehr schwaches Königswasser ausgezogen werden, ohne daß sich Iridium auflöst; das Platin wird dann wieder durch Salmiak aus der Lösung als Platinsalmiak gefällt.

Das gewonnene Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) wird durch Erhitzen bis zum Rothglühen zersetzt und giebt so Platinschwamm. Dieser wird mit den Händen in Wasser fein zertheilt und der Schwamm durch ein Sieb gegossen; die zu groben Theile, welche auf dem Siebe bleiben, werden ohne Anwendung harter Körper (wodurch leicht einzelne dichte Stücke gebildet werden könnten) weiter zertheilt und gesiebt. Die größte Reinlichkeit ist hiebei erforderlich; ein Haar, welches in den Schlamm käme, könnte in dem geschmiedeten Platin sehr bedeutende Fehler veranlassen. Dieser Platinstaub wird dann mehrmals mit reinem Wasser durch Decantiren gewaschen, um fremdartigen Staub zu entfernen.

Das Platin wird mit dem letzten Wasser als Teig in einen ähnlichen, nur großartigeren Apparat, wie er in Fig. 584 dargestellt ist, gebracht. Man sucht zu vermeiden, daß Luftblasen in dem Brei eingeschlossen bleiben. Die Masse wird zuerst mit einem Holzstempel, hernach mit einem Metallstempel zusammengepreßt; der zusammenhaftenden Platinmasse wird zuletzt noch in der Presse die möglichste Dichtigkeit gegeben; zuletzt wird die erhaltene Platinscheibe in einem Thontiegel zum Weißglühen erhitzt und auf dem Ambos mit einem schweren Hammer ausgeschmiedet, was durch neues Erhitzen und Schmieden vollendet wird.

Osmium.

Aequivalent: Os = 1244,2.

§ 1185. Das Osmium, welches man durch Glühen von Ammoniumosmiumchlorid erhält, ist grau metallisch und gleicht dem Platin; wenn es auf nassem Wege reducirt ist, so zieht seine Farbe oft ins Bläuliche. Das Osmium ist freilich geschmeidig genug, um es in dichten Platten erhalten zu können, es zerspringt aber leicht durch Stoß zu Pulver. Es läßt sich bei keinem Ofenfeuer schmelzen oder verflüchtigen. Seine Dichtigkeit ist gegen 10. Es besitzt eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff: das auf nassem Wege reducirte Metall zieht rasch Sauerstoff aus der Luft an, vorzüglich bei Gegenwart von Wasser, und verwandelt sich in Osmiumsäure; wenn man Osmium in Sauerstoffgas erhitzt, so entzündet es sich und es wird Osmiumsäure gebildet und sublimirt. Concentrirte Salpetersäure löst das Metall unter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen leicht auf und die Lösung enthält Osmiumsäure; diese entsteht auch bei der Auflösung in Königswasser. Aetzende und salpetersaure Alkalien greifen das Osmium bei Rothglühhitze stark an und es entstehen osmiumsaure Alkalien. Wird etwas pulverförmiges Osmium auf einem Platinblech über der Weingeistlampe erhitzt, so entwickeln sich Dämpfe von Osmiumsäure, deren eigenthümlicher durchdringender Geruch sehr geringe Mengen von Osmium schon leicht zu erkennen giebt.

Verbindungen des Osmium mit Sauerstoff.

§ 1186. Man kennt bis jetzt schon fünf Oxydationsstufen von Osmium, nämlich:

Monoxyd (Oxydul) . . .	OsO
Sesquioxyd	Os^2O^3
Bioxyd	OsO^2
Osmige Säure	OsO^3
Osmiumsäure	OsO^4

Von diesen Verbindungen sind die wichtigsten und die am besten bekannten die beiden Säuren.

Osmiummonoxyd oder Osmiumoxydul, OsO, wird durch Kali aus der Lösung von Chlorkalium-Osmiumchlorür als dunkelgrüner Niederschlag gefällt, der sich in Säuren mit grüner Farbe löst. Dies Oxyd wird durch leicht oxydirbare Körper rasch zu Metall reducirt.

Osmiumsesquioxyd, Os^2O^3, entsteht, wenn osmiumsaures Ammoniak einige Zeit auf 50° erwärmt wird; das Osmiumsesquioxyd fällt dann mit Ammoniak verbunden nieder. Diese Verbindung giebt mit Säuren gelbe unkrystallisirbare Lösungen.

Wenn man Chlorgas über ein Gemenge von feinpulverigem Osmium mit Chlorkalium leitet, welches in einem Glasrohr schwach erhitzt wird, so entsteht ein Doppelchlorid, Kaliumosmiumchlorid, $KCl + OsCl^2$. Wenn dieses Doppelchlorid warm mit kohlensaurem Kali behandelt wird, so erhält man einen schwarzen Niederschlag von Osmiumbioxyd, OsO^2.

Osmiumsäure, OsO^4, entsteht 1. beim Rösten von Osmium an der Luft; 2. bei der Auflösung von Osmium in Salpetersäure; 3. beim Glühen von Osmium mit ätzenden oder salpetersauren Alkalien, und bei der Zersetzung des osmiumsauren Alkali's durch eine Säure.

Die Osmiumsäure krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen; ihr stechender widriger Geruch erinnert an Chlorschwefel; ihr Dampf reizt stark zum Husten und sticht sehr heftig in den Augen; auf die Haut gebracht bewirkt sie eine heftige Entzündung; aus diesen Gründen hat man sich vor den Dämpfen dieser leicht flüchtigen Säure wohl zu hüten. Ihr Schmelzpunkt liegt noch unter 100° und vor dem Dunkelrothglühen kommt sie zum Sieden. Sie löst sich sehr reichlich in Wasser auf, die sublimirte Säure bedarf nur hiezu langer Zeit. Auch in Aether und Alkohol löst sie sich reichlich; nach einiger Zeit wird sie aber aus diesen Lösungen reducirt, vorzüglich wenn das Sonnenlicht auf die Lösung wirkt. Durch die meisten organischen Substanzen und andere Reductionsmittel wird das

Osmium aus der Säure rasch metallisch gefällt; auf der Haut, wie auch auf Leinen macht sie einen schwarzen Fleck.

Die Osmiumsäure ist eine schwache Säure, die Lackmus nicht merklich röthet, auch keine Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen austreiben kann. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind sehr leicht zersetzlich; werden diese nämlich mit Wasser gekocht, so entweicht schon mit den Wasserdämpfen Osmiumsäure.

Osmige Säure, OsO^3, kennt man nur in Verbindung mit Alkalien; sobald man sie abzuscheiden sucht, zerfällt sie in Osmiumsäure und Osmiumbioxyd.

Osmigsaures Kali setzt sich als ein rosenrothes Krystallpulver ab, wenn man eine Lösung von osmiumsaurem Kali mit einigen Tropfen Alkohol versetzt; dieser letztere entzieht dabei der Osmiumsäure ein Viertel ihres Sauerstoffs. In größeren Krystallen erhält man das osmigsaure Kali, wenn man eine gemengte Lösung von osmiumsaurem Kali und salpetrigsaurem Kali einige Zeit ruhig stehen läßt.

Osmigsaures Natron läßt sich nach demselben Verfahren erhalten, aber wegen der Leichtlöslichkeit krystallisirt es viel schwieriger.

Osmigsaures Ammoniak kennt man nicht. Das Ammoniak reducirt unmittelbar die Lösungen von osmigsaurem Kali und Natron.

Verbindungen des Osmium mit Chlor.

§ 1187. Das Osmium giebt beim Erhitzen in einem Strome von Chlorgas zwei Verbindungen: ein Chlorid $OsCl^2$ und ein Chlorür OsCl. Das Chlorid, $OsCl^2$, verdichtet sich als das flüchtigste im hinteren Theile des Rohrs zu einer orangegelben, sehr leicht schmelzbaren und zerfließlichen Masse. Das Chlorür OsCl ist schön grün; seine wässrige Lösung wird rasch zersetzt; es bildet sich Chlorwasserstoff und Osmiumsäure in der Lösung und metallisches Osmium fällt nieder.

Die Gewinnung des Osmium.

§ 1188. Im Platinsande ist das Osmium ein steter Begleiter des Platins, gewöhnlich kommt es aber darin verbunden mit Iridium vor; diese in sehr verschiedenen Verhältnissen zwischen den Bestandtheilen vorkommende Verbindung nennt man Osm-Iridium. Es bildet kleine graue Blättchen, von großer Dichtigkeit, die sich bisweilen als regulär sechsseitige Blättchen des rhomboedrischen Systems zu erkennen geben. Es ist in Königswasser sehr schwer löslich, so daß es in den Rückständen von der Behandlung der Platinerze zurückbleibt. Man bereitet daraus das Osmium und das Iridium in folgender Weise: Man erhitzt während einer Stunde bei starker Rothglühhitze in einem Thontiegel 100 Th. Osmiridium feingepulvert mit 300 Th. Salpeter; dabei bildet sich osmiumsaures und iridsaures Kali. Man gießt die geschmolzene Masse auf eine kalte Metallplatte; nach dem Erkalten bringt man sie in Stücken in eine tubulirte Retorte mit einem großen Ueberschuß an Salpetersäure. Nachdem eine Vorlage angepaßt ist, die gut abgekühlt wird, erhitzt man die Retorte. Es verflüchtigt sich eine große Menge von Osmiumsäure, die sich an der inneren Wand der Vorlage in schönen weißen Krystallen verdichtet. Man löst die krystallisirte Osmiumsäure in einer concentrirten Kalilösung und fällt daraus durch Zusatz von Alkohol osmigsaures Kali. Dies Salz dient zur Darstellung von metallischem Osmium und anderer Osmiumpräparate.

Wenn die in der Retorte erhitzten Substanzen keine Osmiumsäure mehr entwickeln, so setzt man Wasser zu und sammelt den unlöslichen Rückstand, der noch etwas Osmiumoxyd und viel Iridiumoxyd enthält, auf einem Filter. Man läßt den Rückstand mit Königswasser sieden, welches Osmium und Iridium als Chloride auflöst; aus der Lösung werden Iridium und Osmium durch Salmiak als Ammoniumiridiumchlorid und Ammoniumosmiumchlorid gefällt. Diese Chloride werden in Wasser aufgeschlämmt und schweflige Säure darüber

geleitet. Das Ammoniumiridiumchlorid $NH^4Cl + JrCl^2$ wird zu Ammoniumiridiumchlorür $NH^4Cl + JrCl$ reducirt und aufgelöst; das Osmiumsalz wird dagegen nicht verändert und bleibt ungelöst. Aus dem Niederschlage läßt sich durch Glühen metallisches Osmium erhalten. Die Auflösung giebt durch Abdampfen schöne braune Krystalle von Ammoniumiridiumchlorür, die geglüht Iridium hinterlassen.

Iridium.

Aequivalent: = 1233,2.

§ 1189. Nach dem Glühen von Ammoniumiridiumchlorür (§ 1188) bleibt das Iridium als eine graue schwammige Masse zurück, die gerieben einen platinähnlichen Glanz annimmt. Indessen läßt sich das Iridium sehr schwer schweißen und bis jetzt hat man es noch nicht in geschmeidigem Zustande dargestellt. Dies Metall ist noch schwieriger zu schmelzen als das Platin. Man erhält dasselbe als eine dichte, sehr harte Masse, die einer ziemlich schönen Politur fähig ist, wenn man das schwammige Iridium mit ein wenig Wasser benetzt, es dann zwischen feinem Fließpapier leicht auspreßt und endlich in einer Presse stark zusammenpreßt, worauf es in einem guten Essenfeuer zum starken Weißglühen erhitzt wird. Das so verdichtete Metall ist noch sehr porös; seine Dichtigkeit steigt nicht über 16,6; die Dichte des festen Iridium ist aber wahrscheinlich nicht geringer als die des Platins, denn es findet sich in der Natur eine Legirung von Iridium und Platin, in regulären Oktaëdern krystallisirt, deren Dichtigkeit bis auf 22,3 steigt. Salpetersäure und selbst Königswasser greifen das Metall nicht an, wenn es sich in diesem dichten Zustande befindet; wenn es aber mit Platin oder mit anderen Metallen legirt ist, so wird es von Königswasser aufgelöst. Beim Glühen des Iridium mit Aetzkali oder Salpeter entsteht iridsaures Kali.

Verbindungen des Iridium mit Sauerstoff.

§ 1190. Man kennt vier Verbindungen des Iridium mit Sauerstoff:

Monoxyd (Oxydul) . . .	Jr O
Sesquioxyd	Jr^2O^3
Bioxyd	$Jr O^2$
Tritoxyd	$Jr O^3$

Iridiummonoxyd wird als ein grünlich grauer Niederschlag gefällt, wenn Kaliumiridiumchlorür durch kohlensaures Kali zersetzt wird; es löst sich in Säuren mit grüner Farbe. Beim Erhitzen an der Luft wird dies Oxyd nicht zersetzt; dagegen wird es von Wasserstoffgas beim Glühen rasch reducirt.

Iridiumsesquioxyd, Jr^2O^3, entsteht, wenn das Metall mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien zum Rothglühen erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, unlöslich in Säuren, aber in den Alkalien mit brauner Farbe löslich. Beim Erhitzen für sich an der Luft wird es zu Monoxyd, Jr O, reducirt.

Wenn man das Sesquioxyd in Kali löst und mit einer Säure des Alkali sättigt, so bläut sich der entstehende Niederschlag an der Luft rasch, bis er eine dunkelindigblaue Farbe angenommen hat. Er ist dann Iridiumbioxydhydrat, $Jr O^2 + 2 HO$. Man erhält dies Bioxyd auch beim Zersetzen von Iridiumsesquichlorid durch Kali; nach längerem Stehen setzt es sich dunkelblau ab.

Iridiumtritoxyd, $Jr O^3$, bildet sich als ein grünlich gelber Niederschlag, wenn Iridiumtrichlorid mit Kali versetzt wird; es wird aber so stets kalihaltig.

Läßt man ein Iridiumoxyd mit einer Auflösung von Ameisensäure digeriren, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, so erhält man ein schwarzes, sehr fein zertheiltes Pulver, welches sehr kräftig Sauerstoff absorbirt und ein Gemenge von Wasserstoff- und Sauerstoffgas entzündet.

Verbindungen des Iridium mit Chlor.

§ 1191. Man kennt vier den Oxyden entsprechende Chlorverbindungen:

Iridiumchlorür, $JrCl$, bildet sich, wenn das Metall in Chlorgas zum Dunkelrothglühen erhitzt wird. Die Doppelsalze des Chlorürs mit Chlorkalium und Chlorammonium sind leicht krystallisirbar. Das Iridium wird von Chlorgas stärker angegriffen, wenn man es innig gemengt mit Chlorkalium in Chlorgas erhitzt.

Iridiumsesquichlorid, Jr^2Cl^3, bleibt als eine schwarze zerfließliche, unkrystallisirbare Masse zurück, wenn man die Auflösung des Sesquioxydes in Chlorwasserstoffsäure verdunstet. Mit den Chlorüren der Alkalien bildet es Doppelhaloide, aus deren Lösungen sich beim Kochen sehr schwer lösliche Doppelhaloide absetzen, die Iridiumbichlorid, $JrCl^2$, enthalten; in der Lösung bleibt dann das entsprechende Doppelchlorür mit Iridiumchlorür, $JrCl$, gelöst.

Iridiumbichlorid, $JrCl^2$, ist in der Auflösung des sehr feinzertheilten Metalles oder seiner Oxyde in Königswasser enthalten, wenn man dabei zum Sieden erhitzt. Die Lösung ist orangegelb. Wird seine Lösung mit Chlorkalium versetzt so krystallisirt aus der rothen Lösung Kaliumiridiumchlorid, $KCl+JrCl^2+HO$, in dunkelrothen, fast schwarzen Krystallen. Das entsprechende Ammoniumiridiumchlorid ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, vielmehr aber in kochendem Wasser, so daß es sich aus dieser Lösung beim Erkalten in dunkelrothen Oktaedern abscheidet. Seine Farbe ist so intensiv, daß 1 Th. noch 40,000 Theile Wasser merklich roth färbt; deßhalb verräth sich häufig ein Gehalt an Iridium in dem Platinsalmiak durch die rothe Farbe desselben.

Schweflige Säure reducirt diese schwer löslichen Doppelchloride des Bichlorids, $JrCl^2$, zu leichtlöslichen Doppelchlorüren des Chlorürs, $JrCl$ (§ 1188).

Wenn man ein Oxyd oder eine Chlorverbindung des Iridium in concentrirtem Königswasser löst und dabei nicht über 40 — 50° erwärmt, so enthält die dunkelbraune Lösung Iridiumtrichlorid, $JrCl_3$. Es ist nicht krystallisirbar; mit den Chlorüren der Alkalien giebt es Doppelverbindungen.

Die Mannigfaltigkeit von Farben, welche die verschiedenen Verbindungen des Iridium mit Sauerstoff und Schwefel darbieten, hat zur Wahl des Namens Iridium (von Iris, Regenbogen) geführt.

Verbindungen des Iridium mit Schwefel.

§ 1192. Fein zertheiltes Iridium verbindet sich direkt mit Schwefel, wenn es im Schwefeldampf erhitzt wird; aber das Metall wird dabei nicht leicht vollständig mit Schwefel verbunden. Aus den verschiedenen Chlorverbindungen wird durch Schwefelwasserstoff die entsprechende Schwefelverbindung des Iridium gefällt. Die höchsten Schwefelungsstufen desselben verhalten sich gegen die basischen Sulfurete der Alkalien wie Sulfide oder Sulfosäuren. Diese Verwandtschaft des Iridium zum Schwefel wird bisweilen benutzt zur Darstellung des Metalles aus dem unreinen Osmiridium; dieses wird nämlich mit kohlensaurem Natron und Schwefel geschmolzen; mittelst Auflösen der Masse in Wasser wird das Schwefelosmium und das Schwefeliridium abgeschieden. Durch Chlorgas werden diese Schwefelverbindungen leicht als Chloride aufgelöst, die man dann auf die oben (§ 1188) angegebene Weise scheidet.

Palladium.

Aequivalent: Pd = 665,2.

§ 1193. Das Palladium steht an Glanz und Farbe in der Mitte zwischen dem Silber und Platin. Seine Dichte ist 11,8. Im kräftigsten Essenfeuer kommt es zur beginnenden Schmelzung; vor dem Knallgasgebläse kommt es zu völligem Flusse. Bei Weißglühhitze läßt es sich schweißen und schmieden. Seine Geschmeidigkeit ist so groß, daß es leicht zu dünnen Blättern und Drath ausgezogen werden kann.

Das Palladium verbindet sich nicht direkt mit Sauerstoff, aber beim Schmelzen mit Kali, oder noch besser mit salpetersaurem Kali oxydirt es sich. Schwefelsäure greift es nicht an, aber in Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen leicht auf, und noch rascher in Königswasser. Mit Chlor, Schwefel und Silber läßt es sich direkt leicht verbinden.

Seit einigen Jahren kommt das Palladium im Handel vor; man gewinnt es als Nebenprodukt bei der Bearbeitung gewisser Golderze, hauptsächlich in Brasilien aus dem dortigen sogenannten Goldstaube (§ 1154), der größtentheils aus einer Legirung von Gold und Palladium besteht. Das mit $^1/_{10}$ Silber legirte Palladium wird von den Zahnärzten angewandt. Man hat vorgeschlagen, die Skalen an physikalischen und astronomischen Instrumenten daraus zu verfertigen, weil es fast eben so weiß als Silber ist, aber durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird, wie das Silber. In Paris besteht der getheilte Rand eines der großen Kreise der Sternwarte aus Palladium.

Verbindungen des Palladium mit Sauerstoff.

§ 1194. Man kennt zwei Oxyde des Palladium:

Monoxyd (Oxydul) . . . PdO
Bioxyd . . . . . PdO_2.

Das Palladiummonoxyd, PdO, (Palladiumoxydul) erhält man wasserfrei durch Zersetzung des salpetersauren Palladiummonoxydes bei mäßiger Hitze; es bleibt dabei als ein dunkel graues, metalloidisches Pulver zurück, das bei stärkerem Erhitzen allen Sauerstoff verliert. Kohlensaures Kali fällt aus der Lösung des salpetersauren Monoxydes dunkelbraunes Monoxydhydrat, was sich leicht in verdünnten Säuren auflöst.

Das Palladiumbioxyd ist bisher noch nicht im isolirten Zustande abgeschieden. Aus der Lösung des Palladiumbichlorides fällen die reinen, wie die kohlensauren Alkalien einen braunen Niederschlag, worin das Bioxyd mit dem Alkali verbunden ist; bei mäßigem Erhitzen dieser Verbindung verliert das Bioxyd die Hälfte und bei höherer Temperatur allen Sauerstoff.

Palladiummonoxyd-Salze.

§ 1195. Diese Salze geben meistens rothbraune Auflösungen. Kali bewirkt darin einen braunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Kali auflöst. Schwefelwasserstoff und alkalische Sulfhydrate fällen daraus schwarzes Schwefelpalladium, was sich nicht im Ueberschusse des alkalischen Sulfhydrates auflöst. Quecksilbercyanid fällt daraus weißes, schwach grauliches Palladiumcyanür. Eisen und Zink fällen das Palladium als ein schwarzes Metallpulver, was unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Salpetersaures Palladiummonoxyd erhält man durch Auflösen von Palladium in Schwefelsäure; die Lösung läßt sich nicht krystallisiren; nach Zusatz von Ammoniak erhält man aber ein leicht krystallisirbares Doppelsalz.

Verbindungen des Palladium mit Chlor.

§ 1196. Man kennt zwei Chlorverbindungen, die den beiden Oxyden entsprechen:

Palladiumchlorür, PdCl, erhält man durch Verdunsten der rothen Lösung des Palladium in Königswasser in dunkelrothen Krystallen. Beim Erhitzen wird es zersetzt und es bleibt nur Metall zurück. Mit den alkalischen Chlorüren giebt es Doppelhaloïde, die in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich sind. Die Verbindungen $KCl+PdCl$ und $NH^4Cl+PdCl$ lassen sich in schönen Krystallen erhalten; dagegen ist das Doppelhaloïd mit Chlornatrium leicht löslich und zerfließlich. Wenn jene beiden Doppelverbindungen sich in kleinen Krystallen abgeschieden haben, so besitzen sie eine gelbe, schwach röthliche Farbe.

Palladiumbichlorid, $PdCl^2$, entsteht aus dem vorigen Chlorür, wenn es schwach mit Königswasser erhitzt wird. Die Lösung hinterläßt beim Verdampfen unter der Luftpumpe eine braune krystallinische Masse. Die Lösungen des Chlorides werden schon beim Kochen zersetzt. Mit Chlorkalium giebt es einen rothen krystallinischen Niederschlag, $KCl+PdCl^2$, der aus kleinen regulären Oktaedern besteht.

Verbindung des Palladium mit Cyan.

§. 1197. Das Palladium hat eine große Verwandtschaft zum Cyan; man erhält das Palladiumcyanür, PdCy, als einen weißen, schwach gräulichen Niederschlag, wenn man das Chlorür PdCl mit einem auflöslichen Cyanür, Cyankalium oder Quecksilbercyanid versetzt; wenn die Lösung keine freie Säure enthält, so wird das Palladium vollständig gefällt. Das Palladiumcyanür bildet mit Cyankalium und Cyanammonium Doppelcyanüre.

Eine heiß gesättigte Lösung von Kaliumpalladiumcyanür giebt beim Erkalten kleine krystallinische Flittern, $KCy+PdOHO+$ läßt man aber seine Lösung langsam verdunsten, so erhält man größere Krystalle von der Formel:

$$KCy+PdCy+3HO.$$

Gewinnung des Palladium.

§ 1198. Das Palladium ist im Platinsande in geringer Menge enthalten. Bei der Fällung der Lösung in Königswasser bleibt es in der Mutterlauge zurück. Wie oben erwähnt (§ 1184), fällt man das Palladium gewöhnlich durch Eisenbleche aus jener mit Salmiak gefällten Lösung. Die durch das Eisen ausgeschiedenen Metalle werden wieder aufgelöst in Königswasser, die überschüssige Säure wird langsam verdampft und darauf mittelst Queckſilbercyanid das Palladium als Cyanpalladium gefällt, aus dem man durch Glühen reines Palladium erhält. Das meiste Palladium wird aber aus dem brasilischen Goldstaube gewonnen; man braucht diese Legirung nur in Königswasser aufzulösen, die überschüssige Säure mit Kali zu sättigen und mittelst Queckſilbercyanid das Palladium zu fällen. Das nach dem Glühen des Cyanpalladium zurückbleibende schwammige Metall wird auf dieselbe Weise wie das Platin in geschmeidiges dichtes Metall verwandelt.

Rhodium.

Aequivalent: Rh = 652,1.

§ 1199. In den meisten Platinerzen findet sich auch Rhodium in geringer Menge. In Amerika ist es auch mit Gold verbunden gefunden. Man gewinnt es aus dem Metallpulver, welches durch Eisen aus der Lösung gefällt wird, woraus das Platin mit Salmiak gefällt ist. Nach der Fällung des Palladium mittelst Queckſilbercyanid, verdampft man die Lösung mit einem Zusatz von Chlornatrium und von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zur Trockne. Die trockne Masse wird mit Alkohol

behandelt, welcher Natriumplatinchlorid und Natriumiridiumchlorid auflöst und Natriumrhodiumchlorid, unlöslich in Alkohol, hinterläßt. Dies letztere wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man glüht es dann in einem Glasrohre in einem Strome von Wasserstoffgas und behandelt die Masse mit Wasser, wo dann metallisches Rhodium zurückbleibt.

Das Rhodium hat seinen Namen von der rosenrothen Farbe seiner Auflösungen. Es ist ein graues, dem Platin ähnliches Metall, was sich noch schwieriger als dies letztere schweißen und schmieden läßt. Seine Dichte beträgt ungefähr 10,6.

Rhodium oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; wenn es aber sehr fein zertheilt ist, so verbindet es sich bei Rothglühhitze leicht mit Sauerstoff. Die stärksten Säuren, selbst Königswasser sind ohne Wirkung auf das reine und dichte Metall; ist das Rhodium aber mit Platin oder mit anderen Metallen legirt, so löst es sich in Königswasser auf. Beim Rothglühen mit Kali und Salpeter wird es in Sesquioxyd verwandelt. Auch von saurem schwefelsauren Kali wird es beim Rothglühen angegriffen und in ein schwefelsaures Doppelsalz von Kali und Rhodiumsesquioxyd verwandelt.

Verbindungen des Rhodium mit Sauerstoff.

§ 1200. Man kennt zwei bestimmte Oxyde von Rhodium:

Das Rhodiummonoxyd, (Oxydul) RhO und Rhodiumsesquioxyd, Rh^2O^3. Das Monoxyd, RhO, oder Oxydul entsteht, wenn sehr fein zertheiltes Rhodium an der Luft stark erhitzt wird. Bei niedrigerem Hitzgrade erhält man intermediäre Oxyde zwischen dem Monoxyde und dem Sesquioxyde.

Das Sesquioxyd, Rh^2O^3, entsteht, wenn man Rhodium feingepulvert mit einer Mischung von Salpeter und Kali schmilzt. Man nimmt die Masse in Wasser auf und wäscht den Rückstand mit einer schwachen Säure aus, das Sesquioxyd bleibt als ein schwarzes Pulver zurück. Dies ist das wichtigste Oxyd des Rhodiums, es verbindet sich mit den Säuren und giebt rosen-

rothe Lösungen, die im concentrirten Zustande tief roth erscheinen. Durch Kali kann das Oxydhydrat daraus bei Siedehitze gefällt werden. Ammoniak giebt in der Kälte einen gelben Niederschlag, der sich erst mit der Zeit absetzt und eine Verbindung von Rhodiumsesquioxyd mit Ammoniak ist. Schwefelwasserstoff und Ammonium-Sulfhydrat geben braune Niederschläge. Wasserstoff reducirt unter Mitwirkung des Sonnenlichts und bei Gegenwart von metallischem Rhodium die Rhodiumlösungen. Eisen, Zink, Kupfer fällen das Rhodium als ein schwarzes Pulver.

Verbindungen des Rhodium mit Chlor.

§ 1201. Man kennt zwei den Oxyden entsprechende Chlorverbindungen: Rhodiummonochlorür, RhCl, und Rhodiumsesquichlorid, Rh^2Cl^3. Beide werden gebildet, wenn man das an der Luft geröstete Rhodium mit Chlorwasserstoffsäure behandelt: es bleibt dann Rhodiumchlorür, RhCl, als ein röthliches unlösliches Pulver zurück, während sich Rhodiumchlorid, Rh^2Cl^3, mit brauner Farbe löst. Es ist nicht krystallisirbar, aber mit den alkalischen Chlorüren giebt es krystallisirbare Doppelhaloide von schön rother Farbe. Diese letzteren erhält man am besten beim Erhitzen von fein zertheiltem Rhodium, welches mit Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt ist, in einem Strome von Chlorgas.

Das Natriumrhodiumchlorid bildet schön rothe Krystalle von der Formel: $Rh^2Cl^3 + 3NaCl + 18HO$.

Verbindung des Rhodium mit Schwefel.

§ 1202. Rhodium und Schwefel verbinden sich bei Rothglühhitze direkt mit einander; das Schwefelrhodium ist im Essenfeuer schmelzbar. Ammonsulfhydrat fällt aus Natriumrhodiumchlorid braunes Rhodium-Sesquisulfuret, Rh^2S^3.

Ruthenium.

Aequivalent: Ru = 646,0.

§ 1203. In dem Platinsande, sowohl im russischen als auch im amerikanischen, ist in neuester Zeit noch ein neues Metall Ruthenium entdeckt. Es beträgt im Osmiridium bisweilen 5—6%. Wegen seines dem Iridium sehr ähnlichen Verhaltens ist es lange mit diesem verwechselt. Aus dem Osmiridium erhält man es auf folgende Art: Man mischt das feingepulverte Osmiridium mit der Hälfte seines Gewichts an Kochsalz und erhitzt das Gemenge in einem Porzellanrohr in einem Strome von feuchtem Chlorgas zum Rothglühen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgezogen, und zu der auf 50° erwärmten Lösung ein paar Tropfen Ammoniak zugesetzt. Es bildet sich ein braunrother Niederschlag von Rutheniumsesquioxyd, gemengt mit Osmiumoxyd. Man erhitzt den Niederschlag mit Salpetersäure, wodurch das Osmiumoxyd in Osmiumsäure verwandelt wird; die Auflösung wird einige Zeit zum Sieden erhitzt, um alle Osmiumsäure auszutreiben. Der Rückstand wird in einem Silbertiegel eine Stunde lang mit Kali und Salpeter geglüht und hernach mit ausgekochtem luftfreien Wasser ausgezogen. Man läßt die Lösung 12 Stunden in einer verschlossenen ganz gefüllten Flasche ruhig stehen. Die klar abgegossene orangegelbe Lösung von ruthensaurem Kali wird mit Salpetersäure gesättigt. Das Sesquioxyd des Ruthenium fällt als ein sammetschwarzes Pulver nieder, welches durch Glühen in Wasserstoffgas zu Metall reducirt wird.

Das Ruthenium ist ein graues, dem Iridium sehr ähnliches Metall; es ist unschmelzbar, bei Rothglühhitze läßt es sich noch nicht zusammenschweißen; von Königswasser wird es nur sehr schwierig angegriffen. Seine Dichtigkeit beträgt gegen 8,6.

Es bildet mit Sauerstoff die drei Oxyde: RuO, Ru^2O^3 RuO^2 und eine Säure RuO^3. Mit Chlor giebt es drei Verbindungen: $RuCl$, Ru^2Cl^3 und $RuCl^2$, welche den Oxyden entsprechen.

Druck von J. Draeger in Berlin, Adlerstr. 9.

Lehrbuch der Chemie

für

Universitäten, Gymnasien, Real- und Gewerb-Schulen,
sowie für den Selbstunterricht

von

M. V. Regnault
Mitglied der Akademie der Wissenschaften.

Uebersetzt von Dr. Boedeker.

Zweiter Theil.

Berlin.
Verlag von Duncker und Humblot.
1850.

Zweiter Theil.

Metalle.

§ 276. Wir haben gesehen (§ 55), daß die Metalle einfache Körper sind, welche gutes Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität, nebst einem eigenthümlichen Glanze, Metallglanz, besitzen. Die große Verschiedenheit, welche die einzelnen Metalle in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften darbieten, gestatten uns ihre Anwendung zu den mannigfachsten Zwecken.

Gewisse Metalle lassen sich bedeutend strecken und dehnen und besitzen dabei eine große Zähigkeit; diese finden deshalb im freien metallischen Zustande die vielfachste Anwendung; andere, welchen diese Eigenschaften fehlen, sind für uns durch die Verwendung ihrer Verbindungen von hoher Wichtigkeit.

Einige Metalle haben nur schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, weshalb sie in Berührung mit der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine rasche Veränderung erleiden, sondern sich darin fast unbegrenzt lange und unverändert erhalten, wenn die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Andere dagegen nehmen rasch, selbst in der Kälte, den Sauerstoff der Luft auf, indem sie sich in Oxyde verwandeln; weshalb sie natürlich im metallischen Zustande keine praktische Anwendung finden können.

So können wir denn die Metalle, nach ihrem Verhalten zum Sauerstoff und ihrer dadurch bedingten Anwendung in zwei große Gruppen theilen:

Erste Gruppe. — Metalle, welche eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, sich deshalb rasch an der Luft verändern und also im metallischen Zustande keine technische Anwendung finden können. Hieher gehören:

Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Glycium, Aluminium, Zirconium, Norium, Thorium, Yttrium, Cerium, Lanthan, Didym, Erbium, Terbium.

Von diesen Metallen finden nur diejenigen in Verbindung mit Metalloiden technische Anwendung, welche sich reichlich in der Natur finden und ohne zu große Kosten aus dem natürlich vorkommenden Materiale erhalten werden können. Wie wir bald sehen werden, liefern Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Magnesium und Aluminium eine Menge von Produkten, welche durch ihre Benutzung von großer Wichtigkeit sind. Die übrigen hier aufgeführten Metalle haben bisher keine nützliche Anwendung von Bedeutung gefunden und haben also nur wissenschaftliches Interesse.

Zweite Gruppe. — Metalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff so gering ist, daß sie sich in unserer Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig oder fast gar nicht verändern:

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber, Zinn, Titan, Tantal, Niobium*), Pelopium, Antimon, Uran, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.

Die Metalle dieser Gruppe sind zwar sehr zahlreich, jedoch beschränkt sich die technische Anwendung derselben im metallischen Zustande auf eine kleinere Anzahl, weil jene meistens dadurch bedingt wird, daß die Metalle eine gewisse Geschmeidigkeit verbunden mit einer gewissen Zähigkeit besitzen, ohne welche es nicht möglich ist sie zu bearbeiten und ihnen die gehörige Form zu geben. Wo beide Eigenschaften zwar vorhanden, aber nicht in dem erforderlich hohen Grade entwickelt sind, würde die Bearbeitung solcher Metalle wohl noch möglich sein, für technische Zwecke jedoch zu kostspielig werden. Manche derselben finden sich in der Natur

* Das Ilmenium muß nach den Untersuchungen von H. Rose aus der Liste der einfachen Körper gestrichen werden.

so selten oder sind so schwer zu gewinnen, daß sie dadurch einen hohen Handelswerth erlangen, welcher ihre Anwendung nur in ganz besonderen Fällen gestattet, wo sie durch kein billigeres Metall ersetzt werden können. Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt zeigen im metallischen Zustande sehr ähnliche Eigenschaften; da aber unter ihnen das Eisen in der Natur bei weitem am reichlichsten vorkommt und am leichtesten aus seinen Erzen zu erhalten ist, so wird es überall, wo es dieselben Dienste leisten kann, jenen drei anderen vorgezogen. Das Mangan ist aber auch viel leichter oxydirbar, als das Eisen, und die Anwendung des letzteren deshalb vorzuziehen. Nickel und Kobalt sind dagegen weniger leicht oxydirbar, als das Eisen und können sich in Betreff der Geschmeidigkeit und Zähigkeit mit dem Eisen messen, so daß ihre Anwendung in vielen Fällen vor der des Eisens Vorzüge haben würde, wenn man diese Metalle zu billigeren Preisen haben könnte.

Die spröden Metalle werden für sich nicht im metallischen Zustande angewandt. Oft verbindet man sie aber mit geschmeidigen Metallen, und erhält so Legirungen, welche eigenthümliche physikalische Eigenschaften darbieten.

Die Metalle, welche hinlänglich geschmeidig sind, um im metallischen Zustande angewandt werden zu können, sind folgende:

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zinn, Silber, Gold, Platin, Palladium, Iridium.

§ 277. Vorkommen der Metalle in der Natur. — Die Metalle kommen auf verschiedene Art in der Natur vor. Einige finden sich im isolirten Zustande, oder, wie man dies nennt, gediegen. Dies findet bei allen denen statt, die eine sehr schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, so daß sie der Einwirkung atmosphärischer Agentien unverändert widerstehen. Diese sind: Gold, Platin, Rhodium, Iridium, Palladium, Silber, Quecksilber, Wismuth. Viele finden sich verbunden mit Sauerstoff, Schwefel oder Arsenik; nämlich: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Wismuth, Quecksilber, Zinn, Titan, Antimon, Uran und Silber. Einige dieser letzteren kommen auch als unlösliche Salze vor, vorzüglich als kohlensaure oder als kieselsaure Salze. Die Metalle

der ersten Gruppe, die sich durch ihre große Verwandtschaft zum Sauerstoff auszeichnen, kommen als Salze natürlich vor, und zwar entweder als unlösliche kieselsaure oder kohlensaure Salze, oder als in Wasser lösliche Salze, die sich dann häufig im Meerwasser oder im Wasser der Salzquellen gelöst finden.

Da die Kenntniß der natürlichen Lagerstätten der verschiedenen Metalle für den Chemiker sehr interessant und für den Metallurgen von höchster Wichtigkeit ist, so werden wir darauf später bei Betrachtung der einzelnen Metalle näher eingehen. Damit wir uns dann aber leicht verständlich und bestimmt ausdrücken können, so wird es hier erforderlich, daß wir vorher die elementaren Begriffe der Geologie, d. h. der Wissenschaft geben, welche die Betrachtung des Wesens und der Verbreitung der Naturkörper auf unserer Erde in so fern zum Gegenstand hat, als diese uns zur Erkenntniß des Baues und der Bildung der Erde führt.

Allgemeine Begriffe über die Constitution der äußeren Erdrinde.

§ 278. Der für unsere Beobachtungen zugängliche Theil der Erdrinde besteht aus Mineralsubstanzen von sehr verschiedener Art. Wenn ein Mineral oder mehrere gemengte sich in Massen anhäufen, welche durch ihre Größe für den Bau der Erdrinde von Wichtigkeit werden, so nennt man diese Anhäufungen: Gesteine, (Gebirgsarten, Felsarten). Die verschiedenen Gesteine unterscheiden sich entweder ihrer chemischen Natur nach, oder nach der Art, wie diese Mineralsubstanzen zur Bildung des Gesteins mit einander verbunden sind, wodurch ihre verschiedene Structur bedingt wird.

In gewissen Gesteinen sind die Mineralien mit einer Art von allgemeiner Regelmäßigkeit vertheilt; in diesen erscheinen sie nämlich stratificirt in parallelen Schichten, die sich in großer Ausdehnung verfolgen lassen. Diese Schichtung läßt sich oft in parallelen Spalten erkennen, welche sich in den Gesteinen gebildet haben, wodurch dieselben oft in neben und über einander liegende Blöcke getheilt werden, einem Bau aus Quadersteinen vergleichbar. Oft giebt sich diese Schichtung in der Neigung des Gesteins zur Thei-

lung in parallelen Blätter zu erkennen, wie bei den Schiefern. Man faßt solche Gesteine zusammen unter dem Namen: *stratificirte Gesteine.*

Andere Gesteine bieten diesen Charakter nicht dar; wenn sie von Spalten durchsetzt sind, so erscheinen diese ganz unregelmäßig, und das Ansehen ihres Bruchs zeigt, daß die Mineralien in ihnen in ganz unbestimmter Weise vertheilt sind, ohne alle Symmetrie. Man nennt diese Gesteine im Gegensatz zu den Ersten: *dichte* oder *nicht stratificirte Gesteine.* Die nicht stratificirten Gesteine bestehen aus krystallinischen Mineralien; ihr Ansehen ist dem zu vergleichen, welches eine Masse aus verschiedenartigen Mineralsubstanzen annimmt, die, nachdem sie geschmolzen ist, einer langsamen Erkaltung überlassen wird. Die chemischen Elemente, woraus die Masse besteht, gruppiren sich dann nach ihrer wechselseitigen Verwandtschaft, wodurch verschiedene Verbindungen entstehen, die sich bei ihrer Krystallisation ausscheiden. Nach dem Erkalten bietet diese Masse dann den Anblick einer Anhäufung verschiedener Krystalle dar, die ganz beliebig und ohne allen Schein regelmäßiger Vertheilung durcheinander liegen. Die natürlichen nicht stratificirten Gesteine zeigen ein ganz ähnliches Ansehen, weßhalb man sie oft *plutonische Gesteine* oder *Gesteine feurigen Ursprungs* nennt. Die Anwendung dieser Benennung schließt dann die Annahme in sich, daß diese Gesteine sich früher im geschmolzenen Zustande befanden und ihr jetziges Ansehen erlangt haben, indem sie unter langsamer Abkühlung erstarrten.

§ 279. Die stratificirten Gesteine bieten dagegen ein Ansehen dar, ähnlich den Absätzen, welche sich noch jetzt auf dem Meeresgrunde und in den Betten der Flüsse bilden. Die beträchtliche Menge der Ueberreste von Wasserthieren, die sich in den meisten Gesteinen dieser Art findet, macht die Analogie zwischen diesen Gesteinen und jenen Absätzen noch treffender. Deßhalb nehmen die Geologen von diesen Gesteinen auch an, daß sie sich als Absätze unter Wasser gebildet haben, und geben ihnen den Namen: *sedimentäre* oder *neptunische Gesteine.*

Die Absätze, welche sich am Meeresgrunde und in Flußbetten bilden, nehmen natürlich die Form fast horizontaler Schichten an,

und es ist klar, daß die untersten Schichten die zuerst abgelagerten sind. Dasselbe muß aber auch für die abgelagerten Gesteine gelten, die wir jetzt an der Oberfläche der Erde finden; so daß sich aus der Ordnung, wonach diese Gesteine über einander gelagert sind, ein sicheres Zeichen für die Epochen ihrer Bildung, d. h. für ihr relatives Alter ergiebt. Es gestattet uns eine chronologische Skale für ihre Bildung aufzustellen.

In den Ländern der Ebene liegen die stratificirten Gesteine fast horizontal (Fig. 281); aber in bergigen Ländern findet man ihre Schichten meistens merklich geneigt (Fig. 282); sie erreichen

Fig. 281.

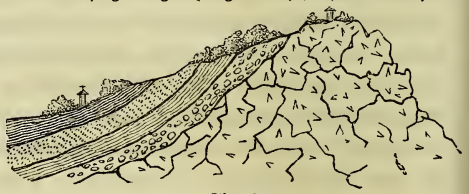


Fig. 282.

manchmal eine vertikale Stellung, ja bisweilen gehen sie noch über die vertikale Stellung hinaus und neigen sich im umgekehrten Sinne, wie in Fig. 283.

Bisweilen sind die geneigten Schichten von horizontalen Schichten überlagert, deren Stratificationsrichtung also von denen der ersteren abweicht. Man sagt dann, diese zweiten Schichten ruhen auf den ersten in abweichender Stratification (Fig. 284)

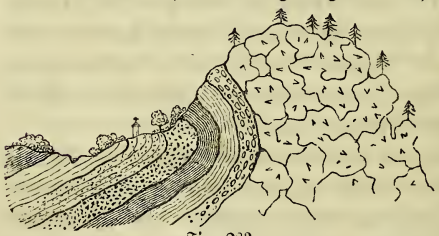


Fig. 283.

Es geht hieraus klar hervor, daß zwischen dem Absatz dieser beiden

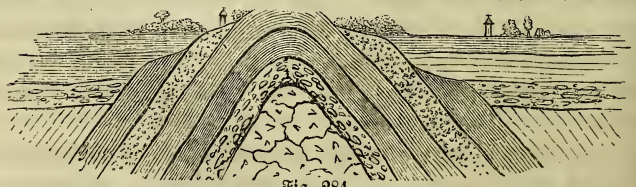


Fig. 284.

Schichtenfolgen irgend eine bedeutende Umwälzung auf der Erdoberfläche stattgefunden haben muß, wodurch deren früheres Niveau an dieser Stelle bedeutende Veränderungen erlitten haben muß. Ein aufmerksames Studium des Baues unserer Erde hat gezeigt, daß die Aufrichtungen von Schichten stets der Erhebung einer mehr oder weniger beträchtlichen Masse von nicht stratificirtem Gestein zugeschrieben werden muß. Bisweilen ist diese Masse nicht bis an die Oberfläche frei hervorgetrieben und noch bedeckt von stratificirten Gesteinen, deren Schichten dadurch nur gehoben und gebogen sind, wie dies Fig. 284 zeigt. Oft hat diese Masse aber auch alles durchbrochen und nicht selten mit ihrem Ausgehenden

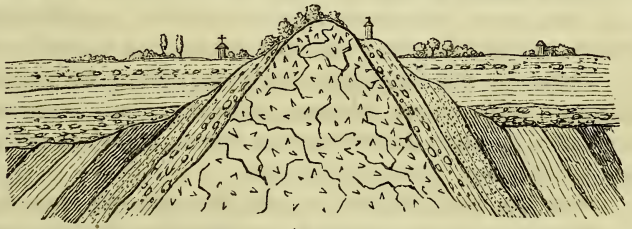


Fig. 285.

eine Gebirgskette gebildet, deren Abhänge zu beiden Seiten von den aufgerichteten Schichten sedimentärer Gesteine bedeckt sind.

An den Punkten, wo die sedimentären Gesteine mit dem aus dem Erdinneren aufgestiegenen feurigen Massen in unmittelbare Berührung kamen, zeigen sich jene oft ganz wesentlich und tief eingreifend verwandelt. Ihre Textur ist krystallinisch geworden, als ob sie in ihrer Masse eine Schmelzung erlitten hätten, oder als ob sie wenigstens hinreichend erweicht wären, um den Molekülen die nothwendige Beweglichkeit zu gestatten, damit sie sich krystallinisch ordnen konnten. Die auf solche Weise verwandelten Gesteine nennt man: metamorphische Gesteine.

Diese Erhebung der Gesteine hat nothwendig, da wo sie stattfand, die bisherige relative Form der Continente und der Meere bedeutend abändern müssen. Sie konnte Meeresströmungen, wodurch die Ortsveränderungen der Absatzmassen bisher auf eine gewisse Weise bedingt waren, eine ganz andere Richtung geben; wodurch veranlaßt wurde, daß sich über die seither gebildeten alten

Schichten, nachdem sie mehr oder weniger aus ihrer früheren Lage gerückt waren, neue horizontale Schichten lagerten, zu denen ein von dem früheren ganz verschiedenes Material von neuen Strömungen aus anderen Gegenden herbeigeführt wurde.

Die Aufrechthaltung der Schichten ist nur in der Nähe der Erhebung jener feurigen Massen sehr bedeutend. In einer etwas beträchtlichen Entfernung von dieser Erhebung können die gleichartigen Schichten sich noch in ganz horizontaler Lage befinden und also eine mit den neuesten Schichten übereinstimmende Stratification zeigen.

Ein plötzlicher Wechsel in der Zusammensetzung und der Beschaffenheit zweier übereinander liegender Schichten, die selbst übereinstimmende Stratification zeigen, setzt voraus, daß inzwischen auf der Erde irgend eine Revolution statt fand, wodurch die Meeresströmungen eine andere Richtung erhielten. Jene Revolution konnte aber in weiter Entfernung statt finden, so daß es auf die Lage der Schichten keinen Einfluß übte.

Man sieht ebenfalls leicht ein, daß Gewässer eine lange Zeit hindurch ruhig genug sein konnten, um auf ihrem Grunde aufgelöste Substanzen abzusetzen; als sie aber durch eine jener Revolutionen heftig aufgeregt wurden, rissen sie die gebildeten neuen

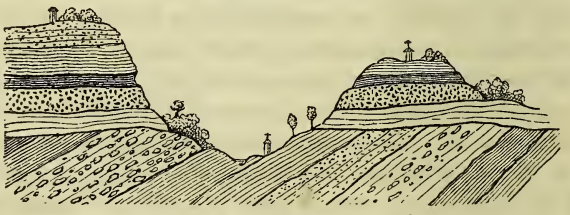


Fig. 286.

Absätze mit sich fort und lagerten sie erst wieder in Gegenden, wo die Strömungen schwächer geworden waren. Auf solche Weise wurden Aushöhlungen in den alten Gesteinen gebildet (Fig. 286). Bisweilen haben diese Gewässer, wenn sie ruhiger wurden, in diesen Aushöhlungen neue Absätze gebildet, die dann in horizontalen Schichten beckenartige Vertiefungen in den ersten ausfüllen (Fig. 287).

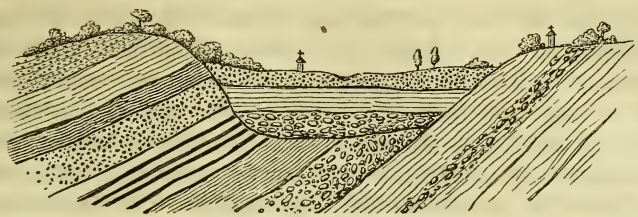


Fig. 287.

Man sieht also, daß die Ordnung, nach der sich die Schichten abgesetzt haben, die Epoche zu beurtheilen gestattet, zu welcher sie sich gebildet haben, und also, so zu sagen, ihr geologisches Alter bestimmt.

§ 280. Es bietet sich aber dem Geologen noch ein anderes Merkmal dar bei der Bestimmung der Bildungsepochen von Schichten, nach denen die letzteren gewöhnlich classificirt werden. Die meisten sedimentären Gesteine enthalten Ueberreste oder Abdrücke von Thieren und Pflanzen, welche auf der Oberfläche der Erde existirten zu der Zeit, als diese Gesteine sich bildeten. Nun haben die Thier- und Pflanzen-Arten der Erde sich vielfach verändert und oft treten hier ganz scharfe Grenzen zwischen verschiedenen geologischen Epochen auf. Auf diese Weise gewährt das vergleichende Studium der fossilen Thiere, die Paläontologie, dem Geologen werthvolle Charaktere für die Bestimmung dieser Epochen.

§ 281. In einer und derselben Gegend finden wir fast niemals die ganze Reihe der stratificirten Gesteine vollständig. Im Gegentheil, es fehlen in manchen Gegenden einzelne Glieder, und es können so Gruppen mit einander in directe Berührung kommen, die auf der geologischen Skale weit getrennt sind. Dieses Fehlen, was in den verschiedenen Schichtenfolgen wiederholt vorkommt, beweist, daß sich die Schichten nur local in den damals mit Wasser bedeckten Gegenden abgesetzt haben; es zeigt ferner, daß die Continente zu verschiedenen Malen theilweise unter Wasser gesetzt und wieder trocken gelegt sind, bevor sie ihren jetzigen Zustand erreicht haben.

Sieht man in einer Gegend zwei Schichtensysteme in abweichender Lagerung auf einander ruhen, so kann man annehmen,

daß eine Erhebung zwischen dem Absatze dieser beiden Systeme stattgefunden hat. Folgen diese beiden abweichend gelagerten Schichtensysteme auf der geologischen Skale einander unmittelbar, so ist damit die Epoche der Erhebung klar und fest bezeichnet. Stehen jene beiden Systeme aber auf der Skale entfernt von einander, so ist, in Folge des Fehlens der dazwischen gehörenden Schichten, die Epoche der Erhebung ungewisser. Im Allgemeinen läßt indessen eine aufmerksame Verfolgung und Betrachtung derselben Erhebung, überall wo sich ihre Wirkung geäußert hat, in einer oder der andern Gegend diese oder jene der fehlenden Schichten auffinden, wodurch die Unsicherheit über die Epoche der Erhebung dann in engere Grenzen eingeschlossen wird.

Die auf einander folgenden Erhebungen haben die ursprüngliche Gestalt der Erdoberfläche vielfach verändert und allmählig die verschiedenen Gebirgsketten hervorgebracht, welche jetzt auf der Erde existiren. Die Epochen der Bildung dieser Ketten stehen so mit der chronologischen Skale, welche uns die Reihenfolge der stratificirten Gesteine darbietet, in nächster Beziehung, so daß wir auf diese Weise das relative Alter jener Ketten bestimmen können. In Bezug hierauf können wir wiederum die vollständige Reihe der sedimentären Gesteine in mehrere Gruppen abtheilen, von denen jede einzelne sich von der vorhergehenden und von der folgenden durch die Erscheinung zweier Gebirgsketten geschieden findet, welche die zur Zeit ihrer Bildung existirenden Schichten erhob, so daß nun also unsere hauptsächlichen Gebirgsketten sehr werthvolle Merkzeichen bilden, um deutliche und bestimmte Unterabtheilungen für die sedimentären Schichten zu begründen.

§. 282. Welchen physischen Ursachen haben wir diese Folge von Erhebungen, diese Veränderungen der Gestalt der Meere und der Festländer zuzuschreiben? Hier ist dem Gedanken ein weites Feld gegeben, und man hat auch bereits viele Theorien aufgestellt um alle jene Umwälzungen zu erklären. Ohne in die Entwickelung der verschiedenen Hypothesen einzugehen, wollen wir hier nur auf eine physische Ursache hinweisen, die wenigstens gewiß einen großen Einfluß bei allen diesen Revolutionen ausgeübt hat, wenn sie dieselben nicht allein hervorgebracht hat.

Geodätische Messungen haben gezeigt, daß die Gestalt unseres Erdkörpers die eines Sphäroids ist, welches nach der Richtung seiner Umdrehungsachse abgeplattet ist. Diese Gestalt ist gerade diejenige, welche eine flüssige Kugel annehmen muß, wenn sie in eine rotirende Bewegung versetzt wird; und man kann sich leicht eine solche Ungleichheit in den verschiedenen Theilen dieser Flüssigkeit, je nach ihrem Abstande vom Mittelpunkte der Kugel denken, daß die Abplattung, welche diese ungleichartige flüssige Kugel annehmen muß, derjenigen gleich wird, welche unser Erdsphäroid besitzt. Dieser Umstand macht es sehr wahrscheinlich, daß unsere Erde sich anfänglich in Folge einer sehr hohen Temperatur in einem geschmolzenen Zustande befunden hat. Durch Ausstrahlung in den Himmelsraum nahm ihre Wärme allmählich ab. An der äußeren Oberfläche fand diese Abkühlung nothwendig rascher statt, als im Inneren; und es mußten zu irgend einer Zeit die verschiedenen festgewordenen Schichten der Kugel vom Centrum nach der Peripherie zu abnehmende Temperaturen haben. Wenn unsere Hypothese richtig ist, so muß dies Verhältniß noch heutiges Tages statt finden; und in der That haben alle Beobachtungen, die man bisher sowohl in Bergwerken, als beim Bohren artesischer Brunnen angestellt hat, ergeben, daß in einer gewissen Tiefe unter der Erdoberfläche während des ganzen Jahres eine gleichbleibende Temperatur herrscht, welche vom Wechsel der Jahreszeiten nicht mehr afficirt wird; daß ferner von dieser Schicht aus, in der eine constante Jahrestemperatur statt findet, mit der Tiefe auch die Temperatur regelmäßig zunimmt. Die genauesten Beobachtungen haben gezeigt, daß einer Zunahme der Temperatur um einen Centigrad ungefähr 30 Meter entsprechen. Nimmt man nun an, daß diese Zunahme der Temperatur unterhalb der von unseren Beobachtungen erreichbaren Schichten in derselben Weise fortschreitet, so findet man, daß in der Erdtiefe von ungefähr 30,000 Meter eine Temperatur von 1000° und in einer Tiefe von ungefähr 60,000 Meter eine Temperatur von 2000° herrschen muß; da nun der mittlere Erdradius eine Länge von 6,366,200 Metter hat, so zeigt sich, daß in einer Tiefe unter der Erdoberfläche, die noch nicht einmal $\frac{1}{100}$ des Erdhalbmessers beträgt, eine Tempera-

tur von 2000° herrschen muß, bei der gewiß alle diejenigen Substanzen, welche die äußere Rinde der Erde bilden, sich in vollkommenem Flusse befinden würden. Die innere Masse der Erde kann bei ihrer Flüssigkeit überall fast gleiche Temperatur haben. Wir wollen indessen den angegebenen Zahlen keinen größeren Werth beilegen, als sie verdienen; sie sind nur Annäherungswerthe, die indessen ganz genügen, um der von uns aufgestellten Hypothese große Wahrscheinlichkeit zu verleihen.

So lange die Temperatur auf der Erdoberfläche sehr hoch war, mußte das Wasser der Meere und ein Theil jener Substanzen, die jetzt als Bestandtheil der secundären Gebirgsmassen auftreten, sich im gasförmigen Zustande in der Atmosphäre befinden. Als aber diese Oberfläche sich hinlänglich abgekühlt hatte, so daß sich das Wasser der Atmosphäre darauf sammeln konnte, bildeten sich Meere darauf, die, in lebhafter Bewegung, Urgestein mit sich fortrissen, durch Reibung zermalmten und das Zerriebene nach mehr oder minder entfernten Gegenden führten und es in Gestalt stratificirter Schichten an Orten absetzten, wo die Strömungen minder reißend waren. So entstanden die ersten stratificirten Gesteine, die sich nothwendig in fast ganz horizontalen Schichten absetzen mußten.

Indem nun die Abkühlung der Erde fortschritt und die äußere feste Kruste, die sich bildete, als die Totalmasse noch ein größeres Volumen einnahm, sich zusammenzog, fand sie sich nicht mehr an allen Punkten unterstützt und mußte nothwendig kleine Risse bekommen in gewissen Richtungen, wo der geringste Widerstand statt fand. Die flüssige innere Masse trat durch die Spalten hervor und mußte in der Nähe der Spalten Erhebungen und Aufrichtungen der bereits abgelagerten Schichten hervorbringen. Diese Hebungen, welche in der Richtung der Spalten stattfanden, bildeten Gebirgsketten, deren Abhänge mit den aufgerichteten Schichten bekleidet sind, während sich auf dem Grate jener Gebirge oft die flüssige oder teigige Masse des Inneren frei Bahn gebrochen hat. Befinden sich nun die Abhänge der Kette noch unter Wasser, so müssen sich auf jenen aufgerichteten Schichten natürlich neue Absätze bilden, deren horizontale Schichten jenen älteren nicht parallel

sein können, wenigstens nicht da, wo diese alten Schichten durch Hebungen aufgerichtet sind. Hier muß sich also zwischen zwei Schichtensystemen eine abweichende Stratification einstellen.

Nach dem Absatze dieser neuen Schichten trat eine neue Spaltenbildung in der Erdrinde ein, meistens in einer anderen Richtung als früher. Die Folge davon war die Aufrichtung der beiden ersten Schichtensysteme nach einer, von der früheren verschiedenen Richtung, und, wenn sich neue Schichten auf die alten lagerten, wiederum abweichende Stratification in der Nähe der neuen Hebung.

Wie sich Thiere und Pflanzen auf der Erde entwickeln konnten, wissen wir nicht; aber klar ist es, daß lebende Wesen erst dann auf der Erde existiren konnten, als die Temperatur der Erdoberfläche hinlänglich abgekühlt war; und man darf sich also nicht wundern, daß man in den frühesten sedimentären Schichten keine Spuren von ihnen findet. Erst etwas später treten Ueberreste von ihnen auf. Es ist ferner leicht einzusehen, daß die großen Umwälzungen, die auf der Erde durch die Erhebung einer Gebirgskette veranlaßt wurden, fast augenblicklich die dort existirenden Wesen verschwinden lassen und ihre Trümmer inmitten der sedimentären Lager begraben mußten. Das Gleichgewicht stellte sich wieder her nach einiger Zeit, und eine neue Periode der Ruhe begann; die lebendigen Wesen konnten sich wieder ungehemmt, doch unter anderen Einflüssen als früher, entwickeln; neue Arten bevölkerten Meere und Festländer und neue Absätze lagerten sich am Fuße der neuen Ufer ab. Diese Periode der Ruhe wurde durch eine neue Katastrophe geschlossen, worauf wieder eine andere stille Periode folgte. Aber in dem Verhältniß wie neue Arten von Thieren und Pflanzen die in den großen Revolutionen untergegangenen ersetzten, änderten sich auch die Formen derselben, ihre Organisation entwickelte sich, vervollkommnete sich und die im Allgemeinen ziemlich einfache Schöpfung, deren Trümmer uns in den ältesten Schichten erhalten sind, erhob sich allmählig bis zum Menschen, von dem man in eigentlich sogenannten sedimentären Schichten keine Ueberreste findet; indem er erst seit der neuesten Epoche auf der Erde erschienen ist, in welcher das Ganze fast

schon in dem Zustande sich befand, den wir noch jetzt vor uns haben, scheint er nur Zeuge viel beschränkterer Umwälzungen auf der Erde gewesen zu sein, von denen wir die Spuren noch auf der Oberfläche der Erde finden und wovon die Annalen aller Völker die Erinnerung bewahrt haben.

§ 283. Die Geologen bezeichnen mit dem Namen Gestein oder Gebirgsart jede bedeutende Anhäufung von Mineralsubstanzen, mag sich dieselbe als eine harte und feste Masse darstellen, wie Granite, Sandsteine, Kalksteine, oder mag sie locker sein, wie Sand. Den Namen Formation giebt man jedem Systeme von übereinandergelagerten Gesteinschichten, in deren Bildung man eine gewisse Analogie erkennt; vorzüglich wendet man diesen Namen für Gruppen von Gesteinen an, welche die großen geologischen Unterabtheilungen bilden.

Anfangs theilte man die verschiedenen Gesteine, aus denen die Erdrinde besteht, in zwei große Abtheilungen, Formationen oder Gebirge: in Urgebirge (Grundgebirge) oder Primärformation und in die secundäre Formation. Das Urgebirge wurde von den nicht stratificirten Gesteinen gebildet, die secundäre Formation umfaßte alle sedimentären Gesteine. Später theilte man diese letzteren in Unterabtheilungen und unterschied: Uebergangsformation, die eigentliche secundäre Formation und die tertiäre Formation. Als Uebergangsformation oder Gebirge faßt man die untersten stratificirten Schichten zusammen, die noch oft krystallinische Mineralien enthalten; tertiäre Formation oder Tertiärgebirge (Dachgebirge) nennt man die neuesten stratificirten Schichten und begreift unter secundärer Formation oder Mittelgebirge die zwischen den beiden vorigen liegenden Schichten. Da sich indessen die Grenzen dieser verschiedenen Formationen durch keine hinreichend scharfe Charaktere darstellen, so bestimmte sie ein Jeder nach seinem Belieben, wovon vielfache Verwirrung die Folge war.

Man theilt jetzt die stratificirten Schichten in eine gewisse Anzahl von Gruppen, deren Bildungen durch die Erhebungen getrennt sind, welche unsere hauptsächlichsten Gebirge bewirkt haben, und die sich von einander auszeichnen durch abweichende Stratifi-

cation in der Nähe dieser Erhebungen. Die Geologen haben so 14 Gruppen von Schichten unterschieden, die wir hernach angeben werden.

Die hauptsächlichen Gesteine oder Gebirgsarten.

§ 284. Die Gesteine des Urgebirges bestehen aus einem Gemenge verschiedener krystallisirter Mineralien, von denen Quarz, Feldspath, Glimmer, Amphibol und Pyroxen durch ihre Menge die bedeutendsten sind. Der Quarz ist nur Kieselsäure; der Feldspath besteht aus kieselsauren Salzen oder Silicaten von Thonerde, Kalk, Kali oder Natron. Der Glimmer besteht aus Silicaten von Thonerde, Kali, Kalk und Eisenoxyd. Amphibol und Pyroxen bestehen aus Silicaten von Thonerde, Kalk, Talkerde und Eisenoxydul.

Der Granit, welcher die Hauptmassen des Urgebirges bildet, ist ein Gemenge der drei Mineralien, Feldspath, Glimmer und Quarz. Er erscheint in verschiedenen Farben, indem sich diese Mineralien oft durch die Anwesenheit von etwas Eisenoxyd oder Manganoxyd färben. Das Verhältniß zwischen den drei Substanzen weicht in verschiedenen Graniten sehr von einander ab. Wenn der Feldspath stark vorherrscht, so erhält das Gestein den Namen: Granitporphyroid.

Die Porphyre sind Granite, in denen stets Glimmer und (nach Ausschluß des Eurit- und Thonstein-Porphyrs) auch Quarz fehlen. Sie bestehen aus einer dichten Feldspathmasse, in welcher Feldspathkrystalle ausgesondert liegen.

Die Glimmerblätter liegen im Granit bisweilen parallel nach gleicher Richtung geordnet und geben dann dem Gesteine ein schiefriges oder gebändertes Ansehen. Man nennt dies Gestein dann Gneis.

Die Trachyte sind vulkanische Produkte einer früheren Periode; sie scheinen nicht flüssig, sondern nur teigartig aus dem Erdinneren hervorgequollen zu sein und haben abgerundete Berge gebildet; oder sie haben sich über einen horizontalen Boden in Form dicker Decken ausgebreitet. Die Grundmasse der Trachyte

besteht aus Feldspath; sie enthält viele Feldspathkrystalle, die sich oft sehr groß entwickelt haben und sehr scharfe Krystallflächen zeigen.

Die Basalte sind ebenfalls vulkanische Eruptionsgebilde, doch jünger als die Trachyte. Sie bestehen aus Pyroxen (Silicat von Kalk, Talkerde und Eisenoxydul) und Labrador (eine Art von Feldspath, ein Silicat von Thonerde, Kalk und Natron). Die Krystalle sind indessen so klein und das Gemenge so innig, daß das Gestein oft dicht erscheint.

Bisweilen hat der Basalt alle sedimentären Schichten durchbrochen und sich über ihre Oberfläche als eine horizontale Decke ausgebreitet. Ein Beispiel der Art bietet Fig. 288 dar, die einen

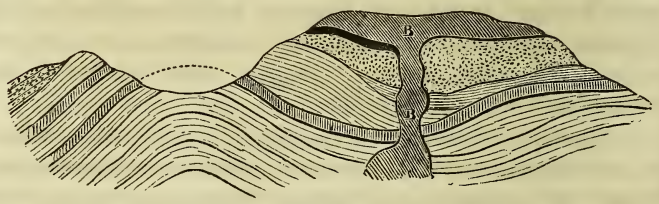


Fig. 288.

Durchschnitt des Meißners in Hessen darstellt. Der Basalt bildet dort, nachdem er die secundären Schichten in Gestalt einer fast senkrechten Säule **BB** durchsetzt hat, auf dem Gipfel des Berges eine Decke. Die secundären Gesteine zeigen sich da, wo sie mit dem Basalt in unmittelbare Berührung kommen und in seiner Nähe bedeutend verändert. So ist in einer anstoßenden Schicht, die aus einem Brennstoff aus der tertiären Formation, nämlich aus Braunkohle, besteht, diese Braunkohle in Cokes verwandelt.

Die Basalte bilden gewöhnlich aneinanderschließende riesige Prismen, deren Ansehen meist eine gewisse Regelmäßigkeit darbietet. Dieser Umstand ist aber keine Folge einer Krystallisationstendenz, sondern rührt von einem vielfältigen Zerspringen und Spalten der Basalte bei ihrer Abkühlung her. Diese Theilung in prismatische Säulen verleiht den bis zur Oberfläche hervorgedrungenen Basalten ein ganz eigenthümliches Ansehen. Fig. 289 zeigt die Basaltsäulen der berühmten Fingals-Grotte auf der schottischen Insel Staffa.

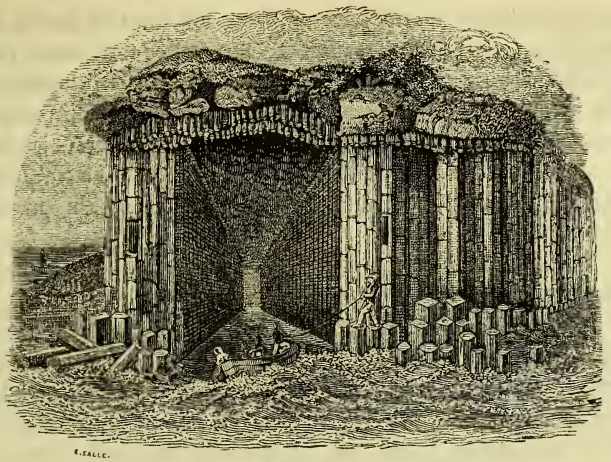


Fig. 289.

Mit dem Namen Laven bezeichnet man die von unsern jetzigen Vulkanen flüssig ausgestoßenen mineralischen Massen; sie bekleiden die Abhänge der Vulkane mit mehr oder weniger dünnen Decken.

Unter Schiefern oder Schiefergesteinen versteht man Gesteine, die eine dünnblättrige Textur, ähnlich dem Dachschiefer, besitzen.

Unter Puddinggesteinen versteht man Conglomerate runder Kieselsteine, die durch ein kieseliges Bindemittel verkittet sind. Diese Gesteine besitzen oft eine sehr große Festigkeit und Härte.

Der Sand besteht im Wesentlichen aus kleinen unzusammenhängenden Quarzkörnern.

Wenn diese Quarzkörner durch ein quarziges Bindemittel verkittet sind, so bekomut das Gestein den Namen Sandstein. Die Sandsteine sind oft farblos, oft sind sie aber auch durch die Anwesenheit gewisser Metalloxyde grau oder roth gefärbt.

Die Kalksteine sind aus kohlensaurem Kalk gebildet; je nach dem Zustande, worin die Anhäufung der Substanz statt fand, ist ihr Ansehen sehr verschiedenartig. Im Marmor befindet sich der kohlensaure Kalk im krystallisirten Zustande, im Jurakalkstein da-

gegen im dichten Zustande, wo er dann oft ein sehr hartes Gestein bildet; in der Kreide ist der kohlensaure Kalk locker erdig.

Der Thon ist hauptsächlich Thonerde-Silicat, welches fast stets etwas Kalisilicat enthält. Die Thonschichten zeichnen sich dadurch aus, daß sie wasserdicht sind; indem sie die durch die oberen Schichten herabdringenden Gewässer nicht weiter hindurchlassen, bilden sich gewöhnlich beträchtliche Wasseransammlungen an ihrer Oberfläche.

Mit dem Thon mengt sich oft kohlensaurer Kalk in nicht unbedeutender Menge; solche Gemenge nennt man Mergel.

Der wasserfreie schwefelsaure Kalk oder Anhydrit, und der wasserhaltige schwefelsaure Kalk, oder der Gyps, bilden bisweilen wirkliche Schichten in den secundären Formationen, sonst aber kommen sie nur in einzelnen Lagern vor, die sich zwischen andere Gesteine eingeschoben haben und im Ganzen eine stark abgeplattete Linsenform zeigen.

§ 285. Die secundären Gesteine sind aus der Masse des Urgebirges gebildet, indem Theile desselben losgelöst und durch die Gewässer fortgeführt wurden; gleichzeitig mit der äußeren mechanischen Verwandlung mußte aber auch durch Einwirkung von Luft und Wasser auf diese Massen eine innere chemische Veränderung in den Massen vor sich gehen. Aus dem Feldspath mußten sich Thon und alkalische Salze bilden; aus dem Glimmer Thon und Kalksalze; der Quarz lieferte den Sand und die Sandsteine. Das Dasein organisirter Wesen, der Pflanzen oder der Thiere, übte nothwendig einen großen Einfluß bei diesen chemischen Verwandlungen aus. Die Kohle, welche wir im Schooße der Erde finden, existirte wahrscheinlich als Kohlensäure in der Atmosphäre. Die Pflanzen haben diese Kohlensäure aufgenommen und, wie sie es noch jetzt thun, dieselbe zersetzt in Kohle, um sie zu assimiliren, und in Sauerstoff, den sie wieder entwickelten. Die Thiere sammelten die aufgenommenen Kalksalze, die sich hauptsächlich in kohlensauren Kalk verwandelten. So entstanden wahrscheinlich die in allen Formationen reichlichen Kalksteinlager; sie sind zertrümmerte, oft gänzlich zermalmte Muschelschalen. Manchmal haben sich die Formen dieser Muscheln aber auch gut erhalten und manche Kalk-

steine werden nur aus deutlichen Lagern von Muscheln gebildet, deren Arten sich noch heute mit aller Schärfe bestimmmen lassen

Man hat in der neuesten Zeit erst entdeckt, daß viele kieselige Gesteine durchaus nur aus den Kieselpanzern gewisser mikroskopischer Infusorien gebildet sind.

Geologische Eintheilung der Formationen.

§ 286. Die folgende Uebersicht giebt die Reihenfolge der jetzt angegebenen Formationsgruppen, mit Angabe der hauptsächlichen Gesteine, woraus sie bestehen, und des Erhebungssystems, was sie charakterisirt. Die Formationen sind darin in absteigender Ordnung gereiht, indem nämlich mit den jüngsten begonnen wird.

1ste Gruppe. — **Contemporäne Bildung.**

Alluvionsmassen der Flußthäler und Meeresufer.
Die brennenden und erloschenen Vulkane der Neuzeit. Die großen Vulkane der Anden sind in dieser Periode erhoben.

2te Gruppe. — **Obere Tertiärformation.**

Tertiärformation.

System der Hauptkette der Alpen . . . . . Alte Sandschichten und Alluvionsmassen, Tuffmassen mit fossilen Knochen. Die trachytischen und basaltischen Eruptionen gehören größtentheils in diese Periode.

3te Gruppe. — **Mittlere Tertiärformation.**

System der westlichen Alpen . . . . . Süßwasserkalk, manchmal viel Kieselsubstanz enthaltend, wodurch gewisse Mühlsteinlager gebildet werden; oft Braunkohlen enthaltend. Sandstein von Fontainebleau.

4te Gruppe. — **Untere Tertiärformation.**

Tertiärformation.

- System der Inseln Corsica und Sardinien . .
  - Mergel mit Gyps, Knochenreste von Säugethieren.
  - Grobkalk.
  - Plastischer Thon mit Braunkohle.

5te Gruppe. — **Obere Kreideformation.**

Secundärformation.

- System der Ketten der Pyrenäen u. der Apenninen . . . . . .
  - Mächtige Kalkablagerungen: die Kreide, mit Einlagerungen von Feuerstein.

6te Gruppe. — **Untere Kreideformation.**

- System des Monte Viso . . . . . .
  - Kreidetuff der Touraine.
  - Sandstein, meist grünlich, deshalb grüner Sandstein genannt, oder auch Quadersandstein.
  - Eisenhaltiger Sand.

7te Gruppe. — **Juraformation.**

- System der Côte-d'Or.
  - Kalksteinlager, mehr oder weniger fest und mergelig, wechselnd mit Thonlagern. Man faßt die obere Lagerfolge zusammen unter dem Namen: Oolithenkalk, die untern nennt man Lias.
  - Sandsteine unter dem Lias.

8te Gruppe. — **Triasformation.**

- System des Thüringer Waldes . . . . . .
  - Bunte Mergel, oft Lager oder Stöcke von Gyps und Steinsalz einschließend; der Keuper.
  - Sehr muschelreiche Kalksteine: der Muschelkalk.
  - Sandsteine von verschiedenen Farben: der bunte Sandstein.

9te Gruppe. – **Formation des Vogesen-Sandsteins.**

Secundärformation.

System des Rheins . .	Puddingsteine und Sandsteine.

10te Gruppe. — **Penninische Formation.**

System der Niederlande und des Wallis. . . .	Ablagerungen von Kalkstein mit Schiefer gemengt, die man Zechstein nennt. Ablagerungen von Puddinggesteinen und Sandstein, der den Namen des neueren rothen Sandsteins führt.

11te Gruppe. — **Steinkohlenformation.**

Uebergangsformation.

System von Nordengland.	Sandstein, Schiefer mit Steinkohlenlagen und Sphärosiderit (kohlensaurem Eisenoxydul.) Kohlenkalkstein, oder blauer Kalkstein mit Steinkohlenschichten.

12te Gruppe. — **Devonische Formation.**

System der Belchen der Vogesen und der Hügel der Normandie.	Mächtige Sandsteinlager, alter rother Sandstein genannt, Lagen von Anthracit enthaltend.

13te Gruppe. — **Silurische Formation.**

. . . . .	Kalkstein, Dachschiefer, grobkörniger Sandstein, Grauwacke genannt.

14te Gruppe. — **Cambrische Formation.**

System von Westmoreland in Nordengland und vom Hundsrück. .	Dichter Kalkstein. Thonschiefer. Hier nehmen die Gesteine oft schon krystallinische Textur an.

15te Gruppe. — **Urgebirge.**

Urgebirge.

. . . . .	Granit und Gneis, welche die Hauptmasse des Erdinneren bilden, so weit dieses unseren Beobachtungen zugänglich ist.

Gänge und Lager.

§ 287. Wir sahen oben, wie durch das Erkalten der äußeren Erdkruste zahlreiche Risse und Spalten in derselben entstehen mußten. Solche Spalten waren nicht immer weit genug, um der flüssigen inneren Masse zu gestatten, darin aufzusteigen und bis zur Oberfläche emporzusteigen. Oft spalteten die Schichten nur nach verschiedenen Richtungen und diese Spalten füllten sich später mit sehr verschiedenen Substanzen, welche dorthinein entweder dampfförmig aus der Tiefe aufsteigend gelangten, oder in aufgelöstem Zustande durch Wasser von der Oberfläche oder aus dem Innern dahin geführt und abgesetzt wurden.

Solche ausgefüllte Spalten nennt man Gänge. Die Gänge enthalten oft nur erdige Substanzen, als: kohlensauren Kalk, schwefelsauren Baryt, Quarz; sie haben dann weniger Interesse. Oft sind sie aber ganz erfüllt mit metallischen Substanzen und erlangen dann eine große Wichtigkeit. Die metallführenden Gänge finden sich meistens im Urgebirge oder in den ältesten stratificirten Formationen. Die Uebergangsformation enthält die hauptsächlich ausgebeuteten Gänge.

Selten findet sich ein einzelner Gang ganz isolirt; meistens treten sie in einer und derselben Gegend sehr zahlreich auf, und man beobachtet dann meistens eine fast parallele Richtung unter ihnen. Figur 290 zeigt einen Durchschnitt eines solchen Gangsystems. Die Aehnlichkeit der in den einzelnen Gängen enthaltenen Mineralsubstanzen läßt auf ihren gemeinsamen und gleichen Ursprung schließen. Oft wird ein Gangsystem von einem zweiten Systeme (Fig. 290) durchschnitten, welches in Betreff der darin enthaltenen Mineralien eine große Verschiedenheit von dem ersten System zeigt. Die Gänge des zweiten Systems nennt man dann Kreuzgänge.

Fig. 290.

Selten ist ein Gang mit dem metallischen Mineral ganz ausgefüllt, sondern meistens bildet dieses mehr oder minder regelmäßige Fäden a b c d e f g, inmitten einer krystallinischen steinigen Masse, die den Gang ausfüllt (Fig. 291). Die Dicke des Metallfadens ist an verschiedenen Punkten des Ganges ungleich, während sie an einzelnen Punkten sehr beträchtlich ist, wird sie an andern sehr gering, ja er verschwindet oft gänzlich. Die steinigen Mineralien, welche die metallische Substanz von der Gesteinswand des Ganges trennen, bilden die Salbänder des Ganges.

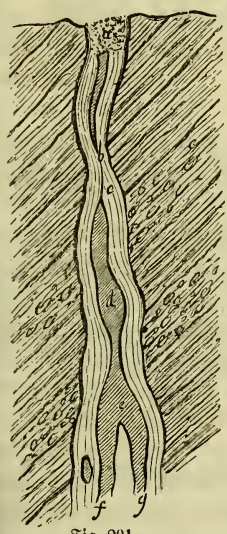


Fig. 291.

Geht ein Gang bis zu Tage aus, so giebt er sich an der Oberfläche entweder als eine hervorstehende Mauer zu erkennen, wenn die Substanz, woraus er besteht, härter als das angrenzende Gestein ist, oder durch eine vertiefte Längsfurche, wenn der entgegengesetzte Fall statt findet. In diesem Ende des Ganges, dem Ausgehenden, sind die ihn bildenden Substanzen durch chemische Zersetzungen oft verändert.

§ 288. In gewissen stratificirten Formationen haben sich durch die auflösende Kraft unterirdischer Gewässer zahlreiche Höhlen gebildet. Solche Höhlen finden sich in allen stratificirten Schichten; meistens haben sie sich nachher mit neuen Substanzen erfüllt, die dann sehr verschieden vom umgebenden Gestein sind. Solche ausgefüllte Höhlen nennt man Lager. So entstanden die La-

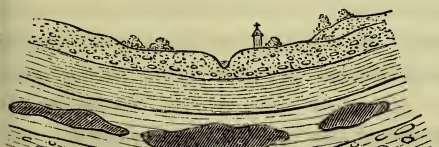


Fig. 292.

ger oder Stöcke von Steinsalz im Muschelkalk und in den bunten Mergeln des Keupers (Fig. 292).

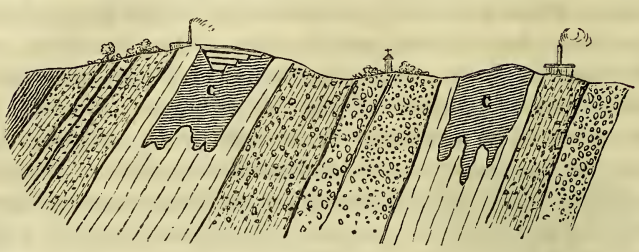


Fig. 293.

Fig. 293 stellt Lager C, C, von kohlensaurem Zinkoxyde dar, welche sich im oberen Theile einer Schicht von Uebergangskalkstein gebildet haben.

§ 289. Bevor wir zur speciellen Betrachtung der einzelnen Metalle übergehen, wollen wir kurz die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle und ihrer hauptsächlichsten Verbindungen aufstellen. Wir werden dann bei Betrachtung der einzelnen Metalle um so rascher vorwärts kommen.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

§ 290. Die physikalischen Eigenschaften der Metalle, deren Betrachtung hier von Wichtigkeit ist, sind folgende: ihre Undurchdringlichkeit oder Opacität, ihr Glanz, ihre Farbe, ihre Krystallisation, ihre Geschmeidigkeit, ihr Leitungsvermögen und ihre Capacität für die Wärme.

§ 291. Opacität. — Die Metalle besitzen eine sehr große Opacität, selbst in äußerst dünnen Blättchen lassen sie kein Licht durch. Nur das Gold läßt im Zustande äußerst dünner Blättchen, wie z. B. Blattgold, eine merkliche Menge Licht von schön grüner Farbe durch. Die besonderen physikalischen Eigenschaften dieses Lichtes beweisen, daß es wirklich durch eine Metallschicht durchgegangen ist und nicht etwa einfach durch

kleine Risse, welche das Blättchen beim Schlagen bekommen haben könnte.

§ 292. Glanz. — Jedes Metall zeigt, wenn es durch Druck oder Schmelzung in eine fest zusammenhängende Masse vereinigt ist, einen eigenthümlichen, schwer zu beschreibenden, doch allgemein bekannten Glanz. Im feingepulverten Zustande oder als fein zertheilte Niederschläge bieten sie diesen Glanz nicht dar; er zeigt sich aber sogleich, wenn man eine solche pulverige Substanz mit dem Polirstahl oder sonst einem sehr harten und gut polirten Körper reibt.

§ 293. Farben der Metalle. — Die meisten Metalle besitzen als Pulver eine mehr oder weniger dunkele graue Farbe; im dichten und polirten Zustande erscheinen sie weißer. Einige Metalle besitzen aber eine ganz bestimmte Farbe: Kupfer und Titan sind roth, Gold ist gelb. Legirungen von Metallen, welche für sich weiß oder grau sind, zeigen auch eine graue oder weiße Farbe. Enthält eine Legirung ein gefärbtes Metall, so nähert sich die Farbe derselben der Farbe dieses Metalles, wenn es in der Legirung in einem beträchtlichen Verhältnisse vorhanden ist. So hat eine Legirung aus $\frac{2}{3}$ Kupfer und $\frac{1}{3}$ Zink, das Messing, eine schöne gelbe Farbe; ebenfalls zeigt eine Legirung aus 90 Kupfer und 10 Zinn, die Bronze, eine gelbe Farbe. Dagegen ist eine Legirung von 66 Kupfer und 33 Zinn, das Metall zu Spiegeln an Teleskopen, fast ganz weiß.

Die weißen Metalle reflectiren die verschiedenen einfachen Strahlen des Spectrums fast ganz in denselben Verhältnissen, nach welchen sie im weißen Lichte verbunden sind. Indessen sind diese Verhältnisse nicht genau dieselben, auch sind sie verschieden je nach dem Einfallswinkel der Lichtstrahlen; die Metalle sind also nicht wirklich weiß; durch sehr genaue Versuche läßt sich auch erkennen, daß wirklich jedes Metall einen eigenthümlichen Farbenton besitzt.

Die gefärbten Metalle reflectiren gewisse einfache Strahlen des Spectrums reichlicher als die übrigen; da nun die Verhältnisse zwischen den reflectirten einfachen Strahlen mit der Incidenz des Lichtes sich ändern, so folgt daraus, daß die Farbenuancen

dieser Metalle anders erscheinen, je nachdem man den Blick mehr oder weniger schief auf sie fallen läßt.

Alle Metalle reflectiren die verschiedenen einfachen Strahlen, welche unter sehr kleinen Incidenzen auf ihre Oberfläche einfallen in demselben Verhältnisse, so daß sie alle weiß erscheinen, wenn man den Einfallswinkel des Lichtes möglichst klein wählt. Die Verschiedenheit ihres Reflectionsvermögens für die verschiedenen einfachen Strahlen wird dann aber um so größer, je mehr der Einfallswinkel wächst und die Metalle nehmen dann eine deutliche Farbe an. Es leuchtet ein, daß diese Farbe schärfer hervortreten muß, wenn man den Lichtstrahl, statt einmal, mehrere Male nach einander reflectiren läßt. Metalle, welche sonst ungefärbt erscheinen, nehmen dann eine deutliche Farbe an. Um diesen Versuch zu machen, genügt es, daß man zwei Spiegel aus dem zu prüfenden Metalle parallel mit einander aufstellt, und man einen Lichtstrahl untersucht, der mehrmals nacheinander von ihrer Oberfläche unter einem Winkel von nahe an 90° reflectirt ist.

Nach einer einzigen normalen Reflexion erscheint das Kupfer orangeroth; aber $^9/_{10}$ des reflectirten Lichtes besteht noch aus weißem Lichte, so daß die Farbe noch sehr matt erscheint. Nach 10 aufeinander folgenden Reflexionen ist die Farbe des Kupfers schön intensivroth, sie enthält dann nur noch $^2/_{10}$ weißes Licht.

Die Bronze der Glocken hat eine schwache orangegelbe Farbe, nach 10 successiven Reflexionen ist das Licht intensiv roth und enthält nur noch $^3/_{10}$ weißes Licht.

Messing, was nach der ersten Reflexion eine sehr deutliche gelbe Farbe zeigt, erscheint nach 10 Reflexionen orangegelb; jedoch enthält das Licht dann noch $^6/_{10}$ weißes Licht.

Silber erscheint nach einer Reflexion des Lichtes vollkommen weiß, aber nach 10 Reflexionen erhält das Licht einen zwar schwachen, aber doch deutlichen rothen Stich, obgleich es noch mit $^9/_{10}$ weißen Lichtes gemengt ist; seine Farbe ist dann ungefähr die, welche die Bronze der Glocken nach der ersten normalen Reflexion zeigt.

Zink ist bei einmaliger Reflexion weiß, nach 10 Reflexionen nimmt es einen indigblauen Stich an, freilich noch schwach, weil das reflectirte Licht dann noch $^6/_{10}$ weißes Licht enthält.

Stahl zeigt nach 10 Reflexionen einen violetten Teint, obgleich noch schwach, weil der Strahl dann noch 0,97 weißes Licht enthält.

Das Spiegelmetall, weiß nach der ersten Reflexion, erscheint deutlich roth nach 10 Reflexionen.

Die Kenntniß der Farbenänderungen, welche das Licht erleidet, wenn es mehrmals von der Oberfläche der Metalle reflectirt wird, ist deshalb von Wichtigkeit, wenn man sich Rechenschaft geben will über die verschiedenen Farbennüancen, welche das Innere eines etwas tiefen und polirten Metallgefäßes darbietet.

Die Farbe, welche das weiße Licht annimmt, wenn es mehrmals von der polirten Oberfläche der Metalle reflectirt wird, erlaubt uns mit Sicherheit auf die Farben zu schließen, welche die Metalle bei durchfallendem Lichte zeigen würden, wenn man sie in so dünnen Blättchen erhalten könnte, daß sie etwas Licht durchließen. Diese Farbe müßte nothwendig die complementäre zu der im vielfach reflectirten Lichte herrschenden Farbe sein. So zeigt das von der Oberfläche des polirten Goldes 10 mal reflectirte Licht eine schön rothe Farbe. Die complementäre Farbe zum Roth ist Grün; und in der That ist das Licht, welches das Gold in sehr dünnen Blättchen durchläßt, schön grün.

§ 294. Krystallisation der Metalle. — Alle Metalle sind der Krystallisation fähig, nur ist es nicht immer leicht, die erforderlichen günstigen Bedingungen herzustellen, unter denen sie regelmäßige Formen annehmen. Die natürlich gediegen vorkommenden Metalle sind oft sehr schön krystallisirt, wie z. B. Gold, Silber, Kupfer. Einige Metalle krystallisiren schon, wenn man sie nach dem Schmelzen langsam erkalten läßt Damit die gebildeten Krystalle nicht in die erstarrende Masse eingeschlossen werden, verfährt man hiebei, wie beim Schwefel (§ 125). Wismuth kann man so sehr schön krystallisirt erhalten. Auch Antimon, Blei und Zinn lassen sich so krystallisiren, doch schwieriger.

Bisweilen geht eine Krystallisation in der festen Masse eines Metalles vor sich, wenn es lange einer hohen Temperatur ausgesetzt ist. So findet man oft deutliche Krystalle im Innern dicker

Eisenmassen, welche bei der Construction unserer metallurgischen Oefen lange gedient hatten.

Viele Metalle nehmen Krystallform an, wenn man sie sich langsam aus einer Auflösung abscheiden läßt, vorzüglich unter dem Einflusse electrochemischer Kräfte. Taucht man z. B. in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zwei Kupferplatten, welche mit den beiden Polen einer Säule in Verbindung gesetzt sind, so bedeckt sich die Platte des negativen Poles mit Krystallen von metallischem Kupfer, während die Masse der positiven Platte nach und nach aufgelöst wird. Bisweilen sind die Krystalle so klein, daß man sie nur mit der Lupe erkennen kann, andere Male erhält man sie größer entwickelt.

Das krystallinische Gefüge der Metalle ist von großem Einfluß auf ihre Zähigkeit; wo jenes sehr entwickelt ist, da zeigen die Metalle nur sehr geringe Zähigkeit und sind meistens spröde.

Fast alle Metalle zeigen, wenn sie nach dem Schmelzen langsam erkaltet sind, entweder auf ihrer Oberfläche oder im Inneren Spuren von Krystallisation; aber ihre Textur verändert sich sehr bei ihrer Bearbeitung. Durch Hämmern oder Walzen werden die Molecüle, welche sich krystallinisch geordnet hatten, in andere Lagen gezwängt, wodurch die physikalischen Eigenschaften eines Metalles merklich verändert werden und zwar oft sehr vortheilhaft für ihre technische Anwendung.

Die gewöhnlichste Krystallform der Metalle ist das regelmäßige Oktaeder oder der Würfel. Das Antimon krystallisirt indessen in Rhomboedern. Bei Betrachtung der einzelnen Metalle werden wir ihre Krystallform angeben.

§ 295. *Geschmeidigkeit* — Beim Hämmern der Metalle sieht man, wie sich einige dadurch in dünne Blättchen ausplatten lassen, während andere dabei in Stücke zerspringen; jene ersteren nennt man *geschmeidige Metalle*; diese letzteren *spröde Metalle*.

Um die Metalle zu dünnen Blättern, zu Blech, auszuplatten, bedient man sich entweder der Hammerwerke oder der Walzwerke.

Das Walzwerk besteht aus zwei metallischen Cylindern, die horizontal über einander liegen. Man läßt diese Cylinder mit

gleicher Geschwindigkeit sich drehen und zwar in dem durch die in Fig. 294 angedeuteten Sinne. Die Cylinder lassen sich in verschiedener Weite von einander aufstellen; doch einmal gestellt, halten sie die gegebene Stellung unverrückt ein. Man stellt sie in einem etwas geringeren Abstande von einander fest, als die Dicke der Platte beträgt, die man erhalten will. Man bringt nun die Platte, welche man zuvor an dem einen Rande soweit verdünnt hat, daß man sie zwischen die beiden Cylinder einführen kann, zwischen dieselben. Sie ist nun gezwungen, der Bewegung der Cylinder zu folgen und sich also so stark auszubreiten, daß sie nur eine Dicke behält, welche dem Abstande der Cylinder gleich ist. Man stellt die Cylinder darauf näher und läßt die Platte nochmals durchgehen, so erhält man stets dünnere Bleche.

Fig. 294.

Einige Metalle lassen sich schon kalt auswalzen, andere müssen vorher mehr oder weniger erhitzt werden.

Während das Metall so gezwungen wird, sich auszuplatten, erleidet es eine merkliche Veränderung in der Anordnung seiner Molecüle, wodurch oft seine physikalischen Eigenschaften bedeutend verändert werden, vorzüglich aber seine Geschmeidigkeit. Es wird härter und spröder; setzte man das Walzen weiter fort, so würden die Bleche unfehlbar zerspringen und zerreißen. Man sagt dann, das Metall hat sich gehärtet. Man giebt ihm dann seine frühere Streckbarkeit dadurch wieder, daß man es zum Rothglühen erhitzt und langsam erkalten läßt. Bei dieser Operation, dem Ausglühen des Metalles, nehmen die Molecüle unter dem Einflusse der Wärme wieder ihre normale Lage gegen einander an, und man kann die Bleche dann von neuem durch die Walzen gehen lassen.

Ob die Metalle geschmeidig sind oder nicht, hat sich nur bei den Metallen entscheiden lassen, die man im Zustande völliger Reinheit darauf prüfen konnte; denn die Beimengung fremdartiger Stoffe verändert meistens die Geschmeidigkeit schon, wenn auch die Quantität der Beimengung nur sehr gering ist.

Die entschieden geschmeidigen und streckbaren Metalle sind folgende:

Silber, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Nickel, Gold, Palladium, Platin, Blei, Kalium, Natrium, Zink.

Gold und Silber besitzen eine sehr große Geschmeidigkeit, wovon die außerordentlich dünnen Blattgoldhäutchen einen Beweis liefern. Sie sind so dünn, daß man ihrer 10000 auf einander legen müßte, um die Dicke eines Millimeters zu bilden.

§ 296. Der Drathzug. — Gewisse Metalle lassen sich in Form von sehr feinem Drath erhalten. Nur geschmeidige Metalle bieten diese Eigenschaft dar, aber auch diese nur dann, wenn sie zugleich einen gewissen Grad von Zähigkeit besitzen, so daß sie nicht zerreißen durch die Kraft des Zuges, der man sie unterwerfen muß, um sie zu Drath auszuziehen.

Der Drathzug besteht aus einer Stahlplatte, worin sich kreisrunde Löcher befinden, deren Durchmesser stets kleiner und kleiner sind. Die Ränder dieser Löcher sind scharf geschliffen. Man giebt dem Metallstabe, welchen man ausziehen will, einen nur wenig größeren Durchmesser, als den des weitesten Loches im Drathzuge, No. 1. Das eine Ende des Stabes ist soweit verdünnt, daß man es durch das Loch No. 1 durchstecken kann, dieses Ende wird dann von einer Zange erfaßt und so der Stab durch einen kräftigen Zug durch das Loch hindurchgezogen. Nothwendig muß sich der Stab dabei verlängern und verdünnen. Man läßt ihn dann nacheinander durch die stets engeren Löcher No. 2, 3, 4 hindurchgehen.

Die Metalle härten sich bei dieser Operation, wie beim Walzen, weßhalb sie von Zeit zu Zeit wieder ausgeglüht werden müssen, um ihnen ihre frühere Streckbarkeit wieder zu geben.

Sehr reine Metalle und gewisse Legirungen lassen sich so in sehr feinen Drath ausziehen. Die äußerste Feinheit kann man indessen auf diese Weise den Dräthen nicht geben, weil nämlich ein Punkt eintritt, wo die Zähigkeit des dünnen Drathes nicht mehr groß genug ist, um der zum weiteren Ausziehen erforderlichen Kraft des Zuges widerstehen zu können und also nicht zu zerreißen. Mit Hülfe verschiedener Kunstgriffe kann man indessen

dann noch viel feinere Dräthe erhalten. Wir wollen hier nur ein Verfahren angeben, nach dem man Platindräthe, so fein wie Spinnenfäden erhalten hat.

Man durchbohrt einen silbernen Cylinder in seiner Achse, so daß das Loch etwa 1 bis 2 Millimeter im Durchmesser hat, befestigt darin einen Platindrath von derselben Weite, und zieht nun den Cylinder auf dem Drathzuge aus. Mit der nöthigen Vorsicht läßt sich dieser Silbercylinder zu sehr feinem Drath ausziehen, in dessen Achse sich ein Platindrath befindet, der noch viel dünner ist. Man legt diesen Drath nun in schwache Salpetersäure, welche nur die Silberhülle auflöst und den centralen Platindrath unangegriffen zurückläßt.

Die folgende Uebersicht zeigt die Metalle, geordnet nach der Leichtigkeit, mit der sie Walzwerk und Drathzug passiren:

Im Walzwerke: 1. Gold, 2. Silber, 3. Kupfer, 4. Zinn, 5. Platin, 6. Blei, 7. Zink, 8. Eisen, 9. Nickel.

Im Drathzuge: 1. Gold, 2. Silber, 3. Platin, 4. Eisen, 5. Nickel, 6. Kupfer, 7. Zink, 8. Zinn, 9. Blei.

Man sieht, daß beide Reihen beträchtlich von einander verschieden sind.

§ 297. Zähigkeit. — Die Eigenschaft der Zähigkeit legen wir dann einem Metalle bei, wenn es ziemlich beträchtlichen Kräften, die es zu zerreißen streben, Widerstand zu leisten vermag. Sie findet sich bei den einzelnen Metallen in sehr verschiedenem Grade. Um diesen Grad zu bestimmen, wählt man Dräthe aus den zu vergleichenden Metallen, die genau gleichen Durchmesser besitzen, indem sie zuletzt alle durch dasselbe Loch des Drathzuges gezogen sind. Man hängt nun gleich lange Stücke der Dräthe an einem festen Punkte auf, und befestigt am andern Ende des Drathes ein Brett, welches man nach und nach stets mehr belastet. Man kann so die schwächste Last bestimmen, die das Zerreißen des Drathes bewirkt. Man kann dies Gewicht als ein Maaß für den Widerstand gegen das Zerreißen oder für die Zähigkeit des Metalls betrachten.

Man findet auf diese Weise, daß die Metalle sehr verschiedene Zähigkeit besitzen. Die folgende Tabelle giebt die geringsten

Gewichte an, welche einen Drath von 2 Millimeter Durchmesser zu zerreißen vermögen; es sind darin nur die geschmeidigen Metalle zusammengestellt und geordnet nach ihrer abnehmenden Zähigkeit:

Eisen	250 Kilogr.	Gold	68 Kilogr.
Kupfer	137 „	Zink	50 „
Platin	125 „	Nickel	48 „
Silber	85 „	Zinn	16 „

Blei . . . . . 12 Kilogr.

Die Zähigkeit der Metalle ist eine von den Eigenschaften der Metalle, welche auf ihre technische Anwendungen von größtem Einflusse ist; sie schwankt oft bei demselben Metalle bedeutend, je nach seiner Reinheit und der Art, wie das Metall bearbeitet ist; die sehr verschiedenen Werthe, welche man für die Zähigkeit des nämlichen Metalls findet, wenn man sie mit Dräthen von gleichem Durchmesser, aber von verschiedenen Qualitäten bestimmt, beweisen jene Verschiedenheit.

Wenn ein Metalldrath durch allmählig zunehmende Gewichte angespannt wird, so tritt eine Veränderung des Drathes ein, die deutlich den Gewichten proportional ist, welche er trägt; nimmt man dann allmählig diese Gewichte wieder fort, so nimmt der Drath wieder dieselbe Länge an, die er vorher bei gleicher Belastung zeigte. Für jeden Drath gilt dieser Satz aber nur bis zu einem gewissen Werthe der Last; wird diese noch weiter vermehrt, so erfolgt eine bleibende Verlängerung des Drathes, die auch nach Wegnahme der Last nicht wieder verschwindet. Man sagt dann, die Grenze der normalen Elasticität des Drathes sei überschritten. Dies Maximum der Last ist oft viel kleiner als dasjenige, wodurch der Drath zerrissen wird. Man darf bei Constructionen niemals einen Drath oder Stab bis zu dieser Grenze belasten, denn der Drath würde sich unter dem lange fortgesetzten Einflusse des Zuges schnell verändern und nach einiger Zeit würde er zerreißen durch eine Last, die viel kleiner sein kann, als die, welche er anfangs mit Leichtigkeit trug.

§ 298. Leitungsvermögen für die Wärme. — Die Metalle leiten die Wärme mit verschiedener Leichtigkeit. Die Be-

achtung dieser Eigenschaft ist von Wichtigkeit für gewisse Anwendungen der Metalle, z. B. bei der Verfertigung von Kesseln zum Abdampfen von Flüssigkeiten. Die Flüssigkeitsmenge, welche in einer gegebenen Zeit verdampft, hängt nothwendig vom Leitungsvermögen des Metalls ab, woraus der Kessel besteht; denn Kessel, von gleicher Form und Dicke, aus verschiedenem Metall, werden in der nämlichen Zeit um so mehr Wärme durchgehen lassen, je besser das Metall die Wärme leitet.

In folgender Tabelle sind die Metalle nach ihrem abnehmenden Wärmeleitungsvermögen zusammengestellt; die beistehenden Zahlen sind annäherungsweise proportional jenem Vermögen.

Gold	200	Zink	73
Silber	195	Zinn	61
Kupfer	180	Blei	36
Eisen	75		

§ 299. Wärmecapacität. — Um gleiche Gewichtsmengen verschiedener Metalle von einer bestimmten Temperatur bis zu einer bestimmten höheren zu erhitzen, sind sehr verschiedene Mengen von Wärme erforderlich. Setzen wir die Wärmemenge, welche 1 Kilogramm Wasser erfordert, um von 0° bis auf 100° erhitzt zu werden, = 1,000, so ist die, wodurch 1 Kilogr. der verschiedenen Metalle dieselbe Temperaturerhöhung erfährt, durch die folgenden Zahlen ausgedrückt:

Eisen	0,1138	Blei	0,0314
Nickel	0,1086	Wismuth	0,0308
Kobalt	0,1070	Zinn	0,0562
Zink	0,0955	Antimon	0,0508
Cadmium	0,0567	Platin	0,0324
Silber	0,0570	Palladium	0,0593
		Gold	0,0324

Chemische Eigenschaften der Metalle.

§ 300. Wir wollen hier einige Betrachtungen über das Verhalten der Metalle gegen die Metalloide anstellen, so wie über die allgemeinen Eigenschaften der Verbindungen, welche sie mit diesen Körpern bilden.

Wirkung des Sauerstoffs auf die Metalle.

§ 301. Man hat zwar von allen Metallen Verbindungen mit Sauerstoff dargestellt; jedoch ist die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den einzelnen Metallen sehr verschieden. Einige, wie Kalium und Natrium, verbinden sich direkt mit Sauerstoff, selbst bei den niedrigsten Temperaturen; andere, wie Gold und Platin, haben eine so schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff, daß sie sich unter keinen Umständen direkt mit diesem Körper verbinden, so daß man ihre Oxyde nur auf Umwegen erhalten kann. Jene ersten halten den Sauerstoff noch in den höchsten Temperaturen zurück, während diese letzteren ihren Sauerstoff leicht abgeben, wenn man ihre Oxyde erhitzt.

Die Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff läßt sich auf verschiedenen Wegen bestimmen:

1. Nach ihrem Verhalten zum Sauerstoffgas bei verschiedenen Temperaturen.
2. Nach der mehr oder weniger leichten Reduction ihrer Oxyde zu Metall.
3. Nach der Zersetzung, welche sie auf ein und dasselbe Oxyd ausüben unter verschiedenen Umständen. Wasser ist gewöhnlich dies Oxyd, worauf man die verschiedenen Metalle wirken läßt. Gewisse Metalle zersetzen das Wasser schon bei einer Temperatur von 0°; andere zersetzen es erst bei Temperaturen über 50 oder 60° bemerklich; einige verlangen 100°; und noch andere zersetzen erst bei Rothglühhitze den Wasserdampf; es giebt endlich noch einige, die das Wasser bei keiner Temperatur zersetzen, welche wir in unsern Oefen hervorbringen können.
4. Nach der Zersetzung, welche die Metalle auf Wasser ausüben bei Anwesenheit starker Säuren. Viele Metalle zerlegen, bei Anwesenheit von Schwefelsäure, das Wasser schon in der Kälte, andere dagegen zersetzen es unter diesen Umständen selbst in der Wärme nicht. Diese Eigenschaft hängt nicht bloß von der Stärke der Verwandtschaft zwischen dem Metalle und dem Sauerstoff ab, sondern hauptsächlich von der basischen Verwandtschaft des Metalloxydes zur Säure (§ 69).

Aus diesem Gesichtspunkte hat man die Metalle in 6 Gruppen getheilt:

Erste Gruppe. — Metalle, welche den Sauerstoff bei allen Temperaturen, selbst bei den höchsten, absorbiren und das Wasser auch bei den niedrigsten Temperaturen unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzen. Diese sind:

Kalium, Natrium, Lithium, Barium, Strontium, Calcium.

Man nennt die 3 ersten: Die Metalle der Alkalien, und die 3 letzten: Metalle der alkalischen Erden.

Zweite Gruppe. — Metalle, welche den Sauerstoff, auch bei den höchsten Temperaturen absorbiren, deren Oxyde also für sich allein durch die Hitze nicht zerlegt werden können; sie zersetzen das Wasser bei sehr niedrigen Temperaturen nicht merklich, aber leicht bei Temperaturen über 50°. Es sind:

Magnesium, Mangan, Aluminium.

Wahrscheinlich gehören hieher auch die folgenden Metalle, deren Verhalten gegen Wasser noch nicht sorgfältig studirt ist:

Glycium, Zirkonium, Yttrium, Thorium, Norium, Cerium, Lanthan, Didym, Erbium, Terbium.

Dritte Gruppe. — Metalle, welche bei Rothglühhitze den Sauerstoff absorbiren, deren Oxyde durch die Wärme allein nicht zersetzbar sind. Sie zersetzen das Wasser erst bei Temperaturen über 100°, aber schon unter der Rothglühhitze; bei Gegenwart kräftiger Säuren zersetzen sie das Wasser schon in der Kälte. Es sind:

Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Vanadium, Zink, Cadmium, Uran.

Die Temperatur, bei welcher diese Metalle Sauerstoffgas absorbiren und bei der sie das Wasser zersetzen, ist je nach dem Zustande ihrer Zertheilung sehr verschieden. Dichtes Eisen, selbst als Feilspähne, absorbirt trocknes Sauerstoffgas erst bei Dunkelrothglühhitze, während das fein zertheilte Eisen, was man durch Reduction der Eisenoxyde mittelst Wasserstoffgas erhält, sich schon bei den niedrigsten Temperaturen entzündet, wenn man es in die Luft streut und sich also schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt Das dichte Eisen zersetzt den Wasserdampf erst bei Rothglühhitze, während das pulverige Eisen ihn schon bei etwa 200° zersetzt.

Vierte Gruppe. — Metalle, die den Sauerstoff beim Rothglühen absorbiren, deren Oxyde durch Wärme allein nicht zersetzbar sind. Diese Metalle zersetzen den Wasserdampf beim Rothglühen mit Leichtigkeit, aber sie zersetzen das Wasser nicht bei Gegenwart kräftiger Säuren. Dieser letztere Umstand hängt davon ab, daß diese Metalle mit Sauerstoff nur schwache Basen, aber Säuren bilden, die sich gegen kräftige Basen wie starke Säuren verhalten; die meisten dieser Metalle zersetzen auch bei Gegenwart von Kali das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Es sind:

Wolfram, Molybdän, Osmium, Tantal, Titan, Zinn, Antimon, denen sich wahrscheinlich noch anschließen:

Niobium, Pelopium.

Fünfte Gruppe. — Metalle, die den Sauerstoff beim Rothglühen absorbiren, deren Oxyde durch die Wärme allein nicht zersetzt werden, sie zersetzen das Wasser erst in sehr hoher Temperatur und auch dann nur sehr wenig. Sie zersetzen das Wasser weder bei Gegenwart kräftiger Säuren, noch bei Gegenwart kräftiger Basen. Dahin gehören:

Kupfer, Blei, Wismuth.

Sechste Gruppe. — Metalle, deren Oxyde durch alleinige Wirkung der Wärme zersetzt werden. Sie zerlegen das Wasser unter keinen Umständen. Diese sind:

Quecksilber, Silber, Rhodinm, Iridium, Palladium, Platin, Ruthenium, Gold.

§ 302. Es verdient Beachtung, daß alle Metalle, deren Oxyde durch die Wärme allein nicht zersetzt werden können, das Wasser bei einer mehr oder weniger hohen Temperatur zu zersetzen vermögen. Dieser Umstand hängt davon ab, daß sich das Wasser bei einer sehr hohen Temperatur in seine Bestandtheile zerlegt. Erhitzt man nämlich eine kleine Platinkugel, die an einem Platinstäbchen befestigt ist, vor dem Knallgasgebläse zum heftigen Glühen und taucht sie dann rasch in Wasser, so sieht man, wie sich kleine Bläschen entwickeln, die ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas sind. Das Wasser ist also durch die Hitze allein zersetzt, denn das Metall hat dabei keinen der Bestandtheile

des Wassers aufgenommen. Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn man durch einen Platindrath, welcher in Wasser taucht, den electrischen Strom einer kräftigen Säule hindurch gehen läßt.

Verhalten der Metalle gegen trocknes Sauerstoffgas.

§ 303. Die directe Verbindung eines Metalles mit Sauerstoff ist eine wirkliche Verbrennung, welche unter Wärmeentwickelung statt findet. Wenn diese Verbindung rasch vor sich geht, so steigt dabei die Temperatur hinlänglich, um die Substanz zum Glühen zu bringen. Je feiner das Metall zertheilt ist, je mehr Oberfläche es also dem umgebenden Sauerstoffe darbietet, um so lebhafter ist die Einwirkung. Bildet das Metall hingegen eine dichte feste Masse und schmilzt das Oxyd nicht bei der Temperatur, wobei die Verbrennung statt findet, so hört die Verbrennung rasch auf, weil sich dann das Metall mit einer Kruste von Oxyd bedeckt, welche die freie Berührung zwischen Metall und Sauerstoff hemmt. Das Kupfer verbrennt deshalb im feinzertheilten Zustande im Sauerstoffgase leicht und vollständig zu Oxyd, wenn es vorher zum Dunkelrothglühen erhitzt wird; während eine Kupferplatte unter denselben Umständen sich nur mit einer Oxydschicht überzieht. Eisen verbrennt, wenn es zuvor zum Rothglühen erhitzt wird, sehr lebhaft im Sauerstoffgase, selbst als ziemlich dicker Drath, weil das gebildete Oxyd bei der durch die Verbrennung erzeugten Temperatur abschmilzt, so daß die metallische Oberfläche stets bloßgelegt bleibt.

Wenn das Metall flüchtig ist, so kann die Verbrennung auch sehr lebhaft, selbst unter Entflammung, statt finden, wenn es vorher nur erhitzt wird. So ist es beim Zink; wird es zuvor in einem Tiegel zum Rothglühen erhitzt, so verbrennt es im Sauerstoffgase mit einer blendend weißen Flamme. Es ist der Zinkdampf, welcher in diesem Falle verbrennt; da nun das Zinkoxyd nicht flüchtig ist, so werden die Theilchen desselben, welche in der Flamme schweben, weißglühend und ertheilen so derselben ihren Glanz.

Verhalten der Metalle gegen feuchtes Sauerstoffgas.

§ 304. Die Metalle, auf welche trockenes Sauerstoffgas in der Kälte nicht einwirkt, werden zum Theil rasch oxydirt, wenn sie der Wirkung des feuchten Sauerstoffgases ausgesetzt werden. Eisen bewahrt in trocknem Sauerstoffgase seine blanke Oberfläche unbegrenzt lange, während es in feuchter Luft rasch verändert wird und sich mit einer ochrigen Schicht, Rost, bedeckt, welche Eisenoxydhydrat ist. Viele andere Metalle verhalten sich ebenso; bei einigen trifft diese Veränderung nur die Oberfläche, bei anderen durchdringt sie das Ganze, so daß allmählig alles Metall in Oxyd verwandelt wird. Eine Eisenstange wird in feuchter Luft allmählig durch den Rost ganz zerfressen, während eine Zinkplatte sich zwar rasch mit einer Haut von Oxyd überzieht, welche dann aber das innere Metall vor einer weiteren Veränderung schützt.

Eisen, was in trocknem Sauerstoffgase sich nicht verändert, auch in Wasser, wenn dies vorher durch Auskochen von Luft befreit ist, nicht angegriffen wird, erleidet eine rasche Veränderung, wenn es mit Sauerstoff und Wasser gleichzeitig in Berührung ist. Das Metall befindet sich dann mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff in Berührung, also unter Umständen, welche die Verbindung sehr begünstigen. Ferner hat noch das Wasser zum gebildeten Eisenoxyde eine gewisse basische Verwandtschaft, wodurch die Bildung dieses Oxydes noch begünstigt wird, nach dem oben (§ 69) ausgesprochenen Grundsatze. Aus demselben Grunde wird durch Eisen und Zink, welche für sich allein in der Kälte das Wasser nicht zu zersetzen vermögen, bei Gegenwart kräftiger Säuren eine lebhafte Zersetzung des Wassers bewirkt, als ob die Gegenwart der Säure die Verwandtschaft jener Metalle zum Sauerstoff vermehrt hätte.

Die Gegenwart saurer Dämpfe in der Luft befördert die Oxydation der Metalle bedeutend, weil jene in dem Metalle die Verwandtschaft zum Sauerstoff mehr erregen, als das Wasser allein dies vermag, da dieses stets nur wie eine sehr schwache Säure wirkt.

Die Metalle, deren Oxyde gegen starke Basen sich wie Säuren verhalten, oxydiren sich in der Luft rascher, wenn sie mit einer alkalischen Lösung besprengt sind, oder, wenn sie sich in einer feuchten ammoniakalischen Atmosphäre befinden.

§ 305. Oft beobachtet man, daß die Oxydation eines Metalles, wenn es sich erst mit einer gewissen Menge von Oxyd überzogen hat, viel rascher vor sich geht, als anfangs, als ob die Gegenwart des Oxydes die Verwandtschaft des Metalles zum Sauerstoff erhöhte. Diese Eigenthümlichkeit zeigt sich vorzüglich stark beim Eisen, und der folgende Versuch zeigt sie sehr deutlich.

Wenn man mit Wasser benetzte Eisenfeile der Berührung der Luft aussetzt, so geht die Oxydation anfangs langsam vorwärts; sie wird aber bald beschleunigt, die Menge des Rostes nimmt mit großer Schnelligkeit zu. Es entwickelt sich dann gleichzeitig der stinkende Geruch, welchen das Wasserstoffgas zeigt, wenn es aus gewöhnlichem Eisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird. Jene Entwickelung von Wasserstoffgas ist wirklich beträchtlich, so daß man es bei passender Einrichtung des Apparates auffangen kann.

Die Oxydation des Metalles geschieht hier im Anfange auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, welcher sich in dem Maaße, wie er absorbirt wird, stets von neuem in dem Wasser auflöst, womit die Eisenfeile benetzt ist; darauf bildet nun aber bald die Oxydschicht, welche das Metall überzieht, mit diesem ein voltaisches Paar, worin das Eisen das electropositive Element ist. Das isolirte Eisen verhält sich schon electropositiv zum Sauerstoff; bildet es aber das electropositive Element einer Säule, so wird es noch electropositiver, als es schon an sich ist, und seine Verwandtschaft zum Sauerstoff wird dadurch noch gesteigert; der Versuch zeigt, daß diese Verwandtschaft dann groß genug werden kann, um das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen.

Bringt man dagegen das Eisen in Berührung mit einem Körper, der das electropositive Element des voltaischen Paares werden kann, so verliert das Eisen, indem es noch weniger electropositiver wird, als es im isolirten Zustande ist, an Verwandtschaft zum Sauerstoff. Das Metall wird nun weniger leicht oxy-

dirbar und kann so vor einer Oxydation unter Umständen geschützt werden, in denen dieselbe unfehlbar eintreten würde, wenn das Metall isolirt wäre. Man hat hievon praktische Anwendung gemacht um eiserne Gegenstände in Berührung mit der Luft vor dem Rosten zu schützen. Man überzieht dies Metall nämlich mit einer sehr dünnen Schicht von Zink, welches letztere dann das electropositive Element des Paares darstellt und das Eisen vor Oxydation schützt. Das Zink oxydirt sich dagegen rasch, jedoch nur oberflächlich, und die sehr dünne Haut von Zinkoxyd bildet auf der Oberfläche einen undurchdringlichen Ueberzug, welcher die inneren Schichten schützt. Das auf diese Weise durch einen Ueberzug von Zink geschützte Eisen nennt man galvanisirtes Eisen.

Auch um einige andere Metalle vor Oxydation zu schützen hat man dies Princip in Anwendung gebracht, z. B. für das Kupfer, womit die Schiffe beschlagen werden. Leider hat sich aber gezeigt, daß dann die Muscheln sich in viel größerer Menge an den Kupferbeschlag ansetzen, wodurch dann, in Folge der vermehrten Reibung gegen das Wasser, die Schnelligkeit des Schiffes vermindert wird.

Verhalten der Metalle zum Schwefel.

§ 306. Alle Metalle können direct mit Schwefel verbunden werden, wenn man sie mit demselben erhitzt oder Schwefeldampf über das erhitzte Metall streichen läßt. Einige, wie das Kupfer, verbrennen im Schwefeldampf unter lebhaftem Glühen; andere verbinden sich mit dem Schwefel, bei Gegenwart von Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur. So erhitzt sich z. B. ein Gemenge von Eisen und Schwefelblumen, wenn es mit Wasser benetzt wird, beträchtlich, in Folge der Verbindung des Eisens mit dem Schwefel.

Verhalten der Metalle zum Chlor.

§ 307. Das Chlor wirkt auf die Metalle noch kräftiger als der Sauerstoff; es verwandelt sie leicht und vollständig in Chor-

metalle. Bei den meisten findet dies schon in der Kälte statt, und zwar bei einigen mit solcher Heftigkeit, daß in Folge der bedeutenden Wärme-Entwickelung die Substanz zum lebhaften Glühen kommt. Mehrere Metalle entzünden sich, wenn sie als Pulver in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche zerstreut werden.

Verhalten der Metalle zu Brom und Jod.

§ 308. Brom und Jod wirken auf die Metalle im Allgemeinen ganz ähnlich wie Chlor, nur sind die Verwandtschaften minder kräftig.

Verhalten der Metalle zum Phosphor.

§ 309. Die Metalle der ersten Gruppe verbinden sich leicht mit Phosphor, sobald sie mit demselben erwärmt werden; die der andern Gruppen werden jedoch in diesem Falle nicht verändert, indem sich der Phosphor früher verflüchtigt, ehe die Temperatur hoch genug gestiegen ist, um die Verbindung zu gestatten. Einige Metalle der dritten und fünften Gruppe können eine gewisse Quantität Phosphor aufnehmen, wenn sie bei einer sehr hohen Temperatur im Phosphordampf erhitzt werden.

Verhalten der Metalle zum Arsenik.

§ 310. Arsenik verbindet sich leichter mit den Metallen als Phosphor; mehrere Arsenikmetalle können direkt erhalten werden durch Erhitzen eines pulverigen Gemenges der Metalle mit Arsenik.

Verhalten der Metalle zum Bor, Kiesel und Kohlenstoff.

§ 311. Einige Metalle können sich direkt mit Bor, Kiesel und Kohlenstoff verbinden; wir werden später mehrere dieser Verbindungen zu erwähnen haben.

Verbindungen der Metalle unter einander oder Legirungen.

§ 312. Die meisten Metalle können sich untereinander verbinden und Legirungen bilden, welche metallische Eigenschaften besitzen und zu gleicher Zeit die Eigenschaften der einzelnen verbundenen Metalle zeigen. Durch das Legiren der Metalle schafft man so zu sagen neue Metalle, die besondere Eigenschaften darbieten, und sich für gewisse Bedürfnisse der Technik besser eignen, als die einfachen Metalle.

Die Metalle, welche für sich technisch angewandt werden, sind:

Eisen, Kupfer, Zink, Blei, Zinn, Silber, Gold, Platin Quecksilber.

Von diesen werden nur Eisen und Platin allein im reinen Zustande angewandt; die übrigen werden zwar oft für sich verarbeitet, aber auch vielfach in Legirung mit anderen Metallen, wie mit Antimon und Wismuth, welche für sich nie verarbeitet werden, weil sie zu spröde sind.

Kupfer ist ein sehr geschmeidiges Metall, was sich unter dem Hammer leicht bearbeiten läßt, es besitzt aber keine bedeutende Härte. Um ihm diese zu ertheilen, ohne seine Dehnbarkeit zu sehr zu schwächen, legirt man ⅔ Kupfer mit ⅓ Zink. So erhält man eine Legirung, das Messing, von angenehm gelber Farbe und brauchbar zu sehr vielen Zwecken. Da aber das so erhaltene Messing sich nicht leicht feilen läßt, indem es an der Feile haftet, so setzt man, um dem abzuhelfen, zu der Masse noch 2—3 Procent Blei oder Zinn.

§ 313. Zu den Geschützen muß man ein Metall haben, was sich gießen und drechseln läßt. Das reine Kupfer entspricht diesen Anforderungen theilweise; es ist aber zu weich; denn, da die Kugel vor ihrem Austritte aus dem Geschütze mehrmals an der Innenwand desselben abprallt, so bilden sich, wenn das Metall weich ist, bald Vertiefungen, wodurch der Sicherheit des Schusses wesentlich geschadet wird. Eine Legirung von 90 Theilen Kupfer und 10 Th. Zinn besitzt eine größere Härte und noch hinreichende Zähigkeit. Diese Legirung, die Bronze, wird zu Kanonen und vielen Kunstgegenständen, zu Statuen, Candelabern u. s. w. an-

gewandt. Durch größeren Zusatz von Zinn erhält man noch härtere, aber auch sprödere Legirungen. Eine Legirung von 80 Th. Kupfer und 20 Th. Zinn ist äußerst hart und sehr wohlklingend; sie wird zu Glocken, Cymbeln und Tamtams verarbeitet. Die Legirung aus 67 Th. Kupfer und 33 Th. Zinn, von weißer, nur schwach gelblicher Farbe ist einer sehr schönen Politur fähig und wird deshalb zu Spiegeln für Teleskope angewandt.

Man sieht hieraus, wie durch das Legiren zweier Metalle in verschiedenen Verhältnissen Legirungen erhalten werden können, die sehr verschiedene physikalische Eigenschaften darbieten und zu den mannigfachsten Zwecken benutzt werden können.

§ 314. Zu den Typen der Buchdrucker wird ein Metall erfordert, welches verschiedenen Anforderungen entspricht. Es muß leicht schmelzbar sein, weil die Typen gegossen werden; es muß ferner der Abguß genau der Form sich anschließen, damit die Charaktere sehr scharf sind; es muß endlich eine gewisse Härte darbieten, ohne jedoch zu spröde zu sein; denn, ist das Metall zu weich, so werden die Charaktere unter der Presse plattgedrückt, ist das Metall hart und spröde, so werden sie leicht zerbrochen.

Eisen und Kupfer sind hiezu zu schwer schmelzbar. Zink, Antimon und Wismuth sind zu spröde. Man erhält dagegen ein sehr geeignetes Metall durch Zusammenschmelzen von 80 Th. Blei mit 20 Th. Antimon.

§ 315. Viele Metalle scheinen sich nach allen Verhältnissen mit einander verbinden zu können. Im Allgemeinen pflegen sich indessen geschmolzene Legirungen, wenn man sie langsam erkalten läßt, in mehrere andere zu scheiden, welche bestimmte Zusammensetzung besitzen und oft selbst in Krystallen abgeschieden werden. Diese Scheidung einer gleichartigen Legirung in mehrere verschiedene findet bisweilen statt, wenn die Legirung lange einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, wenn diese auch nicht den Schmelzpunkt der Legirung erreichte. Wir werden Beispielen der Art begegnen.

Bei leicht schmelzbaren Legirungen kann man diese Scheidungen leicht erkennen, wenn man das Sinken eines Thermometers verfolgt, dessen Kugel in eine gewisse Quantität der geschmolzenen

Legirung eintaucht, während man dieselbe an der Luft erkalten läßt. Macht man diesen Versuch mit geschmolzenem Zinn, was man auf 50—60° über seinen Schmelzpunkt erhitzt hat, so beobachtet man anfangs ein rasches Sinken der Temperatur, jedoch mit abnehmender Geschwindigkeit, weil die Geschwindigkeit des Erkaltens nahe zu proportional dem Ueberschusse der Temperatur der Masse über die umgebende Luft ist. Sobald aber die Temperatur auf 225° gesunken ist, bleibt das Thermometer plötzlich, je nach der Masse des Metalls eine Zeit lang, fest stehen, worauf es dann von neuem anfängt zu sinken und erst mit dem Erstarren des Zinns wieder stehen bleibt. Beim Festwerden giebt das Metall diejenige latente Wärme, welche es beim Schmelzen gebunden hatte, wieder ab; dadurch wird dem Wärme-Verluste der Masse durch Ausstrahlung und Berührung mit kalter Luft das Gleichgewicht gehalten und erst wenn das Metall vollständig erstarrt ist, beginnt die Abkühlung von neuem. Alle gleichartigen Substanzen, einfache wie zusammengesetzte, deren Zusammensetzung sich nicht ändert, wenn sie nach dem Schmelzen einer langsamen Abkühlung überlassen bleiben, zeigen jene Erscheinung in ganz ähnlicher Weise.

Macht man denselben Versuch aber mit gewissen leicht schmelzbaren Legirungen, und vorzugsweise mit dreifach zusammengesetzten Legirungen aus Blei, Zinn und Wismuth, welche schon bei niedrigen Temperaturen schmelzen und sich deshalb sehr wohl für solche Versuche eignen, so findet man im Allgemeinen mehrere Haltpunkte im Verlaufe ihrer Abkühlung; oft kann man deren drei oder vier beobachten. Jeder einzelne dieser Haltpunkte entspricht dem Festwerden einer besonderen Legirung, die, nach festen Verhältnissen zusammengesetzt, sich aus den Bestandtheilen der anfänglichen gleichartigen Legirung gebildet und als krystallinisches Pulver abgeschieden hat. Nach der Ausscheidung einer oder mehrerer dieser Verbindungen nimmt die Masse die Consistenz eines sandigen Teigs an; sie erstarrt erst dann völlig, wenn auch die Legirung krystallisirt ist, welche zuletzt noch flüssig bleibt.

Wenn man also auch drei Metalle in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen und durch plötzliche Abkühlung anscheinend gleichartige Legirungen erhalten kann, so geben die Metalle doch

auch, wie alle anderen Naturkörper ihre Neigung zu erkennen, sich unter einander nach bestimmten Verhältnissen zu verbinden; sobald nur bei einer langsamen Abkühlung den Molecülen Zeit gelassen bleibt, ihrem besonderen Vereinigungsstreben zu folgen, so bilden sich immer bestimmte Verbindungen.

§ 316. Der Schmelzpunkt einer Legirung ist oftmals niedriger, als der des leichtflüssigsten unter den Metallen, welche diese Legirung bilden. So schmilzt:

Blei bei . . . . . 325°
Wismuth bei . . . . . 265°
Zinn bei . . . . . 228°

Eine Legirung aus 5 Th. Blei, 3 Th. Zinn und 8 Th. Wismuth schmilzt aber schon bei 95°, also bei einer Temperatur, die noch tief unter dem Schmelzpunkte des leichtflüssigsten der drei einzelnen Metalle liegt.

Wir wollen jetzt die anderen Eigenschaften der Legirungen nicht weiter verfolgen; wir werden, sie zu beschreiben, noch Gelegenheit haben, wenn wir uns mit den einzelnen gebräuchlichen Legirungen speciell beschäftigen werden.

Die Metalloxyde.

§ 317. Die Metalloxyde bieten die verschiedenartigsten Eigenschaften dar. Während eine Gruppe derselben von mehr oder weniger starken Basen gebildet wird, welche sich mit Säuren zu wohl bestimmten Salzen verbinden, enthält eine andere Gruppe Säuren, welche sich mit kräftigen Basen verbinden; endlich giebt es noch eine dritte Gruppe; die dahin gehörigen Metalloxyde verbinden sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Man theilt deshalb die Oxyde gewöhnlich in fünf Klassen:

1° Basische Oxyde, oder solche, die sich mit Säuren leicht zu bestimmten krystallisirbaren Salzen verbinden, z. B. die Monoxyde (oder die Oxyde, welche auf 1 Aequivalent Metall 1 Aeq. Sauerstoff enthalten) von Kalium, Natrium, Calcium, Mangan, Eisen, u. s. w.

2° Saure Oxyde, die sich entweder gar nicht, oder nur sehr selten mit Säuren verbinden, dagegen mit starken Basen wohl bestimmte Salze bilden. Chromsäure CrO^3, Mangansäure MnO^3, Zinnsäure SnO^2, Bleisäure PbO^2, Antimonsäure Sb^2O^5, sind wirkliche Metallsäuren, die mit mehreren kräftigen Basen, vorzüglich mit Kali, krystallisirbare Salze bilden.

3° Indifferente Oxyde, die sich gegen starke Basen wie Säuren und gleichzeitig gegen starke Säuren wie Basen verhalten. Die Thonerde Al^2O^3 gehört hieher.

4° Hyperoxyde (Superoxyde). Diese vereinigen sich weder mit Basen noch mit Säuren. Bei Einwirkung von Säuren geben sie einen Theil ihres Sauerstoffs ab, um sich in basische Oxyde zu verwandeln, die sich dann mit der Säure verbinden. Hieher gehört das Mangansuperoxyd MnO^2. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Sauerstoffs, worauf sich schwefelsaures Manganoxydul $MnO+SO^3$ bildet. Schmilzt man dagegen das Mangansuperoxyd mit kaustischem Kali, so bildet sich Manganoxyd Mn^2O^3 und Mangansäure MnO^3, welche sich mit dem Kali verbindet.

$$3(MnO^2)+KO=Mn^2O^3+(KO+MnO^3).$$

5° Die salzartigen Oxyde. Sie entstehen aus der Verbindung eines basischen und eines sauren Oxydes von einem und demselben Metalle. Sie sind wirkliche Salze, in denen nur der elektropositive Bestandtheil, sowohl in der Säure, als in der Basis dasselbe Metall ist. Hieher gehören die Oxyd-Oxydule vom Eisen Fe^3O^4, vom Mangan Mn^3O^4, vom Chrom Cr^3O^4; ihre Formeln sind eigentlich $FeO+Fe^2O^3$, $MnO+Mn^2O^3$, $CrO+Cr^2O^3$. Auch das braune Chromoxyd CrO^2 gehört hieher; es muß geschrieben werden $Cr^2O^3+CrO^3=3(CrO^2)$. Eben so ist's mit dem antimonsauren Antimonoxyde SbO^2, dessen eigentliche Formel ist $(Sb^2O^3+Sb^2O^5)=4(SbO^2)$.

§ 318. Gewisse Metalle bilden mit Sauerstoff zahlreiche Verbindungen, welche sich in die obigen 5 Klassen reihen lassen. Das Mangan bietet sich dazu als ein merkwürdiges Beispiel dar:

Das Manganoxydul, MnO, ist eine kräftige Basis.

Das Oxyd oder Sesquioxyd Mn^2O^3 ist eine sehr schwache Basis; man kennt jedoch noch keine Verbindung, worin es als Säure aufträte. Es steht auf der Gränze der indifferenten Oxyde.

Das Manganbioxyd MnO^2 ist ein Superoxyd.

Das Manganoxyd-oxydul Mn^3O^4 ist ein salzartiges Oxyd; seine wirkliche Formel ist $MnO + Mn^2O^3$.

Die Mangansäure MnO^3 und die Uebermangansäure Mn^2O^7 sind starke Metallsäuren.

§ 319. Im Allgemeinen ist das Monoxyd eines Metalles, d. h. dasjenige Oxyd, welches auf 1 Aeq. des Metalles 1 Aeq. Sauerstoff enthält, also der allgemeinen Formel RO entspricht, die stärkste Basis unter den Oxyden eines Metalles.

Die Sesquioxyde, R^2O^3, sind schwache Basen, oft verhalten sie sich sogar gegen starke Basen als Säuren; in diesem Falle reihen wir sie unter die indifferenten Oxyde.

Die Bioxyde, RO^2, sind bald Metallsäuren, wie z. B. das Bleibioxyd PbO^2, und das Zinnoxyd oder die Zinnsäure SnO^2, bald wahre Superoxyde, z. B. MnO^2, bald endlich salzartige Verbindungen, z. B. $CrO^2 = \frac{1}{3}(Cr^2O^3 + CrO^3)$.

Die der Formel R^3O^4 entsprechenden Oxyde sind die Oxydoxydule oder die salzartigen Oxyde, wie z. B. Fe^3O^4, Mn^3O^4 oder eigentlich $FeO + Fe^2O^3$, $MnO + Mn^2O^3$.

§ 320. Man erhält die Metalloxyde auf die verschiedenartigste Weise:

1° Man erhitzt das Metall in Berührung mit der Luft oder mit Sauerstoff. Es ist bereits oben (§ 303) das Nähere über dies Verfahren angegeben. Man verwandelt oft auch durch Rösten niedrigere Oxyde in höhere. Das Manganoxydul verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in Sesquioxyd. Das Baryumoxyd oder der Baryt, BaO, wird durch Erhitzen bei 400° in einem Strome von Sauerstoffgas in Baryumbioxyd BaO^2 verwandelt; bei Rothglühhitze wird dieses wieder zersetzt und zum Monoxyde, Baryt BaO, reducirt.

2° Man glüht das Metall mit einer Substanz, die leicht Sauerstoff abgiebt. Erhitzt man z. B. Antimon mit salpetersaurem Kali, so erhält man antimonsaures Kali; durch Zersetzung dieses

Salzes mit einer passenden Säure erhält man die Antimonsäure isolirt. Man bedient sich dieses Verfahrens auch um niedrigere Oxyde in höhere, zumal in Metallsäuren, zu verwandeln. So z. B. erhält man die Chromsäure CrO^3, und zwar als chromsaures Kali, durch Glühen des Chromsesquioxydes Cr^2O^3 mit Salpeter.

3° Man oxydirt das Metall oder ein niedrigeres Oxyd desselben mit Salpetersäure; die überschüssig zugesetzte Säure wird durch Abdampfen wieder entfernt. Auf diese Weise kann man einige niedrigere Oxyde in höhere verwandeln und letztere frei von Salpetersäure erhalten. Zinn und Antimon werden durch Salpetersäure in Zinnsäure SnO^2 und Antimonsäure Sb^2O^5 verwandelt. Meistens aber bilden sich in diesem Falle salpetersaure Salze. Diese braucht man dann aber nur zu glühen, worauf das Oxyd zurückbleibt, und zwar dasjenige Oxyd, welches man beim Erhitzen des Metalls im Sauerstoffgas bei der Temperatur erhält, wobei das salpetersaure Salz zersetzt wird.

4° Einige Superoxyde erhält man durch Oxydation von niedrigeren Oxydationsstufen mittelst Wasserstoffbioxyd (§ 90); z. B. Calciumsuperoxyd u. m. a, welche man nur auf diesem Wege darstellen kann.

5° Durch alleinigen Einfluß der Wärme werden einige höhere Oxyde zu niedrigeren reducirt. Die Sesquioxyde von Nickel und Kobalt Ni^2O^3 und Co^2O^3 werden durch Rothglühen zu Monoxyden (oder Oxydul): NiO und CoO. Bleibioxyd PbO^2 wird in Monoxyd PbO verwandelt; dagegen Mangansuperoxyd MnO^2 in Oxyd-Oxydul $Mn+Mn^2O^3$:

$$3(MnO^2) = (MnO + Mn^2O^3) + 2O.$$

6° Durch Rothglühen im Wasserstoffgase werden zwar sehr viele Oxyde zu Metall reducirt, indessen werden einige höhere Oxyde hiedurch nur zu Monoxyden reducirt, z. B. Mangansesquioxyd Mn^2O^3 zu Monoxyd (oder Oxydul) MnO.

7° Man fällt das Oxyd aus der Auflösung eines Metallsalzes oder der entsprechenden Chlorverbindung durch eine alkalische Basis oder durch Ammoniak. Wenn man zu einer Auflösung von

schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Eisenchlorür Kali oder Ammoniak hinzusetzt, so erhält man einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat:

$$(FeO+SO^3)+KO+HO=(KO+SO^3)+(FeO+HO).$$
$$FeCl+KO+HO=KCl+(FeO+HO).$$

Ebenso erhält man beim Versetzen einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder von Eisenchlorid mit jenen Alkalien einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat:

$$(Fe^2O^3+3SO^3)+3KO+HO=3(KO+SO^3)+(Fe^2O^3+HO).$$
$$Fe^2Cl^3+3KO+HO=3(KCl)+(Fo^2O^3+HO).$$

Statt des Kalis wendet man zu diesen Fällungen oft Ammoniak an, bisweilen selbst kohlensaures Kali, wenn sich das gefällte Oxyd nicht mit der Kohlensäure verbindet.

Die Oxyde, welche auf diese Weise auf nassem Wege bereitet werden, fallen gewöhnlich als Hydrate nieder, aus denen sich in den meisten Fällen durch bloßes Erhitzen das Hydratwasser entfernen läßt. Nur aus den Hydraten der Oxyde von Metallen der ersten Gruppe läßt sich durch bloßes Erhitzen das Wasser nicht abscheiden.

8° Aus allen kohlensauren Salzen, ausgenommen die der Metalle aus der ersten Gruppe, kann man durch Erhitzen die Kohlensäure austreiben und die reinen Oxyde erhalten. So z. B. erhält man durch heftiges Glühen aus den kohlensauren Salzen von Baryt, Strontian und Kalk die reinen Oxyde. Kohlensaures Bleioxyd $PbO+CO^2$ verliert schon bei niedrigerer Temperatur seine Kohlensäure und hinterläßt Bleioxyd PbO.

Wenn das Oxyd, welches die Basis des kohlensauren Salzes bildet, eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, so wird bisweilen durch das Erhitzen durch jene Basis der Kohlensäure ein Theil ihres Sauerstoffs entzogen; so giebt das natürliche kohlensaure Eisenoxydul $FeO+CO^2$, von den Mineralogen Eisenspath genannt, beim Erhitzen Eisenoxyd-Oxydul $FeO+Fe^2O^3$

unter Entwickelung eines Gasgemenges von Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

$$3(FeO + CO^2) = (FeO + Fe^2O^3) + 2CO^2 + CO.$$

Wirkung der Metalloïde auf die Oxyde.

§ 321. Wirkung des Sauerstoffs. — Oxyde, welche sich noch nicht auf der höchsten Oxydationsstufe befinden, können sich direkt mit einer neuen Menge Sauerstoff verbinden. Diese Verbindung geht oft schon in der Kälte vor sich, wenn nur das niedrigere Oxyd mit der Luft in Berührung kommt. Die Gegenwart von Wasser befördert jene Verbindung, mag es nun als Hydratwasser mit dem Oxyd verbunden sein, oder dieses nur benetzen. So verwandeln sich die Hydrate von Eisenoxydul, von Manganoxydul, an der Luft unter Absorption von Sauerstoff rasch in Hydrate der Sesquioxyde. Andere Oxyde nehmen erst bei mäßigem Erhitzen an der Luft mehr Sauerstoff auf; so geht das Bleioxyd bei etwa 400° an der Luft in ein höheres Oxyd, die Mennige, über. Bei stärkerem Erhitzen wird es aber wieder zu Oxyd reducirt.

§ 322. Wirkung des Wasserstoffs. — Sehr viele Oxyde werden durch Wasserstoffgas zersetzt, indem ihnen dieses ihren Sauerstoff entzieht, um damit Wasser zu bilden; zu dieser Zersetzung wird im Allgemeinen eine gewisse Temperaturerhöhung erfordert.

Die Oxyde der Metalle aus den beiden ersten Gruppen werden bei keiner Temperatur durch Wasserstoffgas zersetzt; dagegen werden die Oxyde der Metalle aus den andern Gruppen sämmtlich bei mehr oder minder hohen Temperaturen zu Metallen reducirt; die der sechsten Gruppe brauchen hiebei nur wenig über den Siedepunkt des Wassers erhitzt zu werden, die anderen verlangen dagegen Rothglühhitze.

Der Wasserstoff reducirt bei Rothglühhitze die Oxyde des Eisens unter Bildung von Wasserdampf. Andererseits haben wir gesehen (§ 68), wird rothglühendes Eisen durch Wasserdampf

unter Zersetzung von Wasser und Entwickelung von Wasserstoffgas oxydirt. Wir sehen hier unter scheinbar gleichen Umständen zwei grade entgegengesetzte Processe statt finden. Nach der Zersetzung und Reduction der Eisenoxyde durch Wasserstoffgas könnte man schließen, daß bei Rothglühhitze der Wasserstoff größere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als das Eisen; umgekehrt könnte man nach der Zersetzung des Wasserdampfes durch rothglühendes Eisen glauben, daß das Eisen dann größere Verwandtschaft zum Sauerstoff hätte, als der Wasserstoff. Wir werden später noch einigen analogen Erscheinungen begegnen. Die Chemiker erklären diese scheinbaren Widersprüche dadurch, daß die Verbindungen und Zersetzungen nicht bloß von der Intensität des Vereinigungsstrebens oder von der Stärke der Verwandtschaft zwischen den Körpern abhängt, sondern auch von den relativen Mengen, in denen sie mit einander in Berührung kommen; so daß also, wenn zwei Körper mit einem dritten in Berührung kommen, zu welchem jene beiden ziemlich gleich starke Verwandtschaft haben, der welcher sich in größter Menge im Wirkungskreise findet, den andern austreiben wird. In den beiden eben angeführten Versuchen haben wir Eisen, Eisenoxyd, Wasserdampf und Wasserstoffgas, bei Rothglühhitze gleichzeitig bei einander. Da wo man den Wasserdampf über das glühende Eisen leitet, kann man das Eisen in Bezug auf den Wasserstoff als überwiegend betrachten, weil dies Gas, in dem Maaße, wie es sich entwickelt, sogleich durch einen Dampfstrom fortgeführt wird, zu dessen Menge der Wasserstoff seiner Menge nach nur in einem sehr geringen Verhältnisse steht: folglich wird sich das Eisen oxydiren. Erhitzt man aber Eisenoxyd in einem Strome von Wasserstoffgas, so ist dann jedes Eisenoxyd-Molekül von zahlreichen Wasserstoff-Molekülen umgeben, so daß das Oxyd in Folge dessen seinen Sauerstoff an den Wasserstoff abgiebt; der gebildete Wasserdampf wird aber sogleich von dem Wasserstoffgas-Strome fortgeführt.

Es ergiebt sich hieraus, daß für eine gegebene Temperatur ein gewisses Verhältniß von Wasserstoffgas und Wasserdampf existiren muß, bei dem weder Eisenoxyd reducirt, noch metallisches Eisen oxydirt wird. Wird dies Gleichgewichtsverhältniß gestört

und die Menge des Wasserdampfes größer, so wird in dem Gemenge metallisches Eisen oxydirt werden; wird seine Menge kleiner, so wird aber Eisenoxyd im Gemenge reducirt werden. Das Verhältniß, was zwischen Wasserdampf und Wasserstoffgas bestehen muß, um völliges Gleichgewicht in Betreff der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs auf Eisenoxyd und der oxydirenden Wirkung des Wasserdampfes auf metallisches Eisen herzustellen, ist wahrscheinlich je nach der Temperatur verschieden.

§ 323. Wirkung der Kohle. — Die Kohle reducirt alle diejenigen Metalloxyde, welche durch Wasserstoffgas zersetzt werden, und bei sehr hoher Temperatur selbst einige von denen, die der Wirkung des Wasserstoffs widerstehen. So werden die Oxyde von Kalium und Natrium durch Kohle bei Weißglühhitze vollständig zersetzt, und die Metalle in Freiheit gesetzt.

Geht die Reduction des Oxydes schon bei niedrigerer Temperatur vor sich, so wird dabei Kohlensäure entwickelt; wird aber eine sehr hohe Temperatur dazu erfordert, so entweicht dabei Kohlenoxydgas. Viele Metalle reduciren nämlich bei Rothglühhitze die Kohlensäure zu Kohlenoxyd; Kohle selbst übt eine ganz ähnliche Wirkung auf die Kohlensäure aus.

§ 324. Wirkung des Schwefels. — In hohen Temperaturen wirkt der Schwefel auf die meisten Metalloxyde. Die Oxyde der Metalle aus der ersten Gruppe geben beim Erhitzen mit Schwefel ein Gemenge von Schwefelmetall mit schwefelsaurem Oxyde; wird dabei Kohle zugesetzt, so erhält man nur Schwefelmetall.

Die Oxyde der Metalle der zweiten Gruppe werden beim Erhitzen mit Schwefel nicht verändert; mehrere unter ihnen werden indessen in Schwefelmetalle verwandelt, wenn man diese Oxyde mit Kohle gemengt bei sehr hoher Temperatur in einem Strome von Schwefeldampf glüht.

Die Oxyde der Metalle aus den vier letzten Gruppen werden durch Erhitzen mit Schwefel in Schwefelmetalle verwandelt, wobei schweflige Säure entweicht; oft indessen ist hiezu heftiges Glühen des Oxydes in einem Strome von Schwefeldampf erfor-

derlich, bisweilen sogar noch, daß das Oxyd vorher mit Kohle gemengt wird.

§ 325. Wirkung des Chlors. — Die Wirkung des Chlors auf die Metalloxyde ist verschieden, sowohl je nachdem es feucht oder trocken ist, als auch je nach der Temperatur.

Trocknes Chlorgas verwandelt in der Kälte oder in der Wärme alle Oxyde in Chlormetalle; nur einige Oxyde von Metallen der zweiten Gruppe widerstehen seiner Wirkung selbst bei sehr hohen Temperaturen. Mischt man das Oxyd aber mit Kohle, und erhitzt es dann in einem Strome trocknen Chlorgases, so bewirkt die vereinigte Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff und die des Chlors zum Metalle stets die Zersetzung des Oxydes; es wird Kohlenoxydgas entwickelt und ein Chlormetall gebildet.

Sind aber die Metalloxyde in Wasser gelöst oder darin aufgeschlämmt, so ist im Allgemeinen die Wirkung des Chlors sehr verschieden von der eben genannten.

Leitet man Chlorgas in eine Auflösung von Kali in Wasser, so ist die Wirkung wiederum verschieden je nach der Concentration der Auflösung und nach der stattfindenden Temperatur. In einer verdünnten Auflösung, die man kalt erhält, findet die Zersetzung zwischen 2 Aeq. Kali und 2 Aeq. Chlor statt; es bildet sich unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium, folgender Gleichung entsprechend:

$$2KO + 2Cl = KCl + (KO + ClO).$$

Wendet man eine concentrirte Auflösung an und läßt man dieselbe warm werden, so findet die Zersetzung zwischen 6 Aeq. Kali und 6 Aeq. Chlor statt und man erhält ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Chlorkalium. Man hat dann:

$$6KO + 6Cl = (KO + ClO^5) + 5KCl.$$

Leitet man das Chlorgas in eine concentrirte Kalilösung, welche man beständig im Sieden erhält, so bildet sich zwar auch noch chlorsaures Kali, aber viel weniger als vorher; es entwickelt sich dann Sauerstoffgas und es wird hauptsächlich Chlorkalium gebildet.

Die Oxyde aller Metalle der ersten Gruppe verhalten sich unter diesen Umständen ebenso.

Die Oxyde der meisten Metalle der zweiten Gruppe werden nicht verändert vom Chlor bei Gegenwart von Wasser, selbst bei 100° nicht; aus dem Oxyde des Magnesiums, aus der Magnesia, bildet sich jedoch hiebei Chlormagnesium und unterchlorigsaure Magnesia; das Manganoxydul verhält sich dagegen hiebei, wie die Monoxyde der Metalle der dritten Gruppe.

Die Monoxyde derjenigen Metalle der dritten Gruppe, welche auch Sesquioxyde bilden können, verwandeln sich, wenn sie in Wasser vertheilt der Wirkung des Chlorgases ausgesetzt werden, in Chlormetalle und in Sesquioxyde. Wie z. B. beim Eisen-Oxydul:

$$3FeO + Cl = FeCl + Fe^2O^3.$$

Da sich das Eisenchlorür aber durch fernere Wirkung des Chlors in Eisenchlorid verwandelt, so hat man als Endresultat:

$$3FeO + \tfrac{3}{2}Cl = \tfrac{1}{2}(Fe^2Cl^3) + Fe^2O^3.$$

Vertheilt man das Oxydul in einer mäßigen Kalilösung und leitet man in diese Chlorgas, so bildet sich Eisensesquioxyd und Chlorkalium:

$$2FeO + KO + Cl = Fe^2O^3 + KCl.$$

Das Chlor übt auf die im Wasser aufgeschlämmten Sesqui-Oxyde der Metalle der dritten Gruppe keine Wirkung; hat man aber dem Wasser eine beträchtliche Menge Kali zugesetzt, so wird dann durch Vermittelung des Chlors das Eisensesquioxyd Fe^2O^3 in Eisensäure FeO^3 verwandelt, welche mit einem Theile des überschüssigen Kalis eisensaures Kali bildet; nämlich:

$$Fe^2O^3 + 5KO + 3Cl = 2(KO + FeO^3) + 3KCl.$$

Die Oxyde der Metalle der drei letzten Gruppen werden durch Chlor bei Gegenwart von Wasser in Chlormetalle verwandelt.

Die Wirkung des Broms und Jods auf die Metalloxyde ist im Allgemeinen analog der des Chlors.

§ 326. Wirkung der Metalle auf die Metalloxyde. — Die Wirkung der Metalle auf die Metalloxyde läßt sich oft voraussehen, sobald man sich einen klaren Begriff von der Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff verschafft hat. Da die relative Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff nach der Temperatur sehr verschieden ist, so läßt sich nur schwierig etwas Allgemeines darüber sagen, so z. B. zersetzt beim Rothglühen Kalium das Eisenoxyd; in höherer Temperatur, bei starkem Weißglühen zersetzt dagegen Eisen das Oxyd des Kaliums, das Kali.

Chlormetalle.

§ 327. Die meisten Metalle können sich direkt mit Chlor verbinden.

Erhitzt man die Metalle in einem Strome von trocknem Chlorgas, so verwandeln sie sich rasch und vollständig in Chlormetalle. Dieses Verhalten ist theils der großen Verwandtschaft der Metalle zum Chlorgas zuzuschreiben, theils aber auch den physikalischen Eigenschaften der Chlormetalle. Diese sind alle leicht schmelzbar und viele von ihnen flüchtig. Daher bleibt beim Erhitzen eines Metalles in einem Strome von Chlorgas diesem stets eine reine Oberfläche des Metalles dargeboten, entweder indem das gebildete Chlormetall abschmilzt, oder indem es sich verflüchtigt.

Die Chlormetalle lassen sich im Allgemeinen durch Erhitzen für sich nicht reduciren; nur die Chlorverbindungen des Goldes, Platins und wahrscheinlich einiger anderer Metalle der sechsten Gruppe lassen sich bei sehr hoher Temperatur zersetzen und zu Metall reduciren.

Viele Chlormetalle kann man erhalten, indem man die Metalle in Chlorwasserstoffsäure auflöst; so erhält man leicht die Chlorüre der Metalle der dritten Gruppe; es wird dabei die Chlorwasserstoffsäure zersetzt und Wasserstoffgas entwickelt:

$$Fe + HCl = FeCl + H.$$

Die Metalle der fünften Gruppe zersetzen die Chlorwasserstoffsäure nicht, selbst nicht beim Sieden; setzt man dann aber Sal-

petersäure hinzu, behandelt man also jene Metalle mit Königswasser, so werden sie in Chlormetalle verwandelt. Die Metalle der dritten Gruppe werden in diesem Falle nicht zu Chlorüren, sondern zu Chloriden.

Wirkung der Metalloide auf die Chlormetalle.

§ 328. Wirkung des Sauerstoffs. — Der Sauerstoff äußert auf die Chlormetalle der ersten Gruppe keine Wirkung; dagegen werden die der zweiten, dritten, vierten und fünften Gruppe beim Erhitzen in einem Strome von Sauerstoffgas leicht in Oxyde verwandelt. Diejenigen Chlormetalle der sechsten Gruppe, welche durch bloßes Erhitzen nicht zerlegt werden, bleiben auch beim Erhitzen im Sauerstoffgase unverändert; diejenigen endlich, welche durch bloßes Erhitzen zerlegt und zu Metall reducirt werden, verhalten sich auch beim Erhitzen im Sauerstoffgase ebenso, indem sich das reducirte Metall nicht mit dem Sauerstoff verbindet.

§ 329. Wirkung des Wasserstoffs. — Die Chlormetalle der beiden ersten Gruppen werden durch Wasserstoffgas bei keiner Temperatur zersetzt; die der vier letzten Gruppen werden indessen bei mehr oder minder hohen Temperaturen durch Wasserstoff zersetzt. Mehrere Metalle lassen sich auf diese Weise vortheilhaft rein darstellen; bei manchen anderen wird die Ausführung dieses Verfahrens sehr schwierig durch die außerordentlich hohe Temperatur, welche zu jener Reduktion erfordert wird. Uebrigens findet man hier eine Umkehrung der Wirkung ganz ähnlich wie die, worauf wir bei der Wirkung des Wasserstoffs auf die Oxyde aufmerksam gemacht haben; bei Rothglühhitze wird nämlich das Eisenchlorür von Wasserstoffgas unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas und Rücklassung von Eisen zersetzt; andererseits wird bei derselben Temperatur Chlorwasserstoffgas von metallischem Eisen unter Bildung von Eisenchlorür und Entwicklung von Wasserstoffgas zersetzt. Die Erklärung dieser Erscheinung ist bereits oben gegeben (§ 322).

Brom- und Jod-Metalle.

§ 331. Brommetalle, wie Jodmetalle bilden sich wie die entsprechenden Chlormetalle. Auch die Wirkung der Metalloide auf jene Verbindungen ist ganz analog, wie bei den Chlormetallen.

Schwefelmetalle.

§ 332. Wir haben gesehen (§ 106) daß sich alle Metalle mit Schwefel verbinden können, theils schon beim Zusammenschmelzen von Metall und Schwefel, theils beim starken Erhitzen des Metalles im Schwefeldampfe. Viele Schwefelmetalle werden auch durch Erhitzen der Oxyde mit Schwefel erhalten, oder wenn man ein Gemenge des Metalloxydes mit Schwefel und kohlensaurem Natron oder Kali in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel glüht; hiebei wird ein Polysulfuret von Kalium oder Natrium (Vielfach-Schwefelkalium) gebildet, welches dann das Metalloxyd in Schwefelmetall verwandelt, während dessen Sauerstoff, als Kohlenoxydgas entweicht. Wenn das Metall eine elektronegative Schwefelverbindung, also ein Sulfid bilden kann, wie dies bei den Metallen der vierten Gruppe der Fall ist, so verbindet sich dies Sulfid mit einer bestimmten Menge des electropositiven alkalischen Schwefelmetalles, welches sich jedoch vorher aus einem Polysulfuret in ein Monosulfuret (Einfach-Schwefelmetall) verwandelt haben muß; so wird dann ein Schwefelsalz gebildet, worin das alkalische Monosulfuret die Rolle einer Basis spielt.

Sehr viele Schwefelmetalle kann man dadurch erhalten, daß man in die Auflösung der Salze jener Metalle einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Man erhält so die in schwachen Säuren unlöslichen Schwefelmetalle der fünften und sechsten Gruppe.

Die Schwefelmetalle der dritten Gruppe werden auf nassem Wege gebildet, wenn man die Auflösungen der Salze dieser Metalle mit einer Auflösung eines alkalischen Schwefelmetalles versetzt.

So ist die Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit Einfach-Schwefelkalium folgende:

$$(FeO+SO^3)+KS=(KO+SO^3)+FeS.$$

Versetzt man die Auflösung eines Salzes von einem Metall aus der vierten Gruppe mit einem alkalischen Schwefelmetall, so wird anfangs ein Schwefelmetall gefällt, setzt man dann aber mehr von dem alkalischen Schwefelmetall hinzu, so löst sich das gefällte Schwefelmetall wieder auf, indem es als ein Sulfid die Rolle einer Säure gegen das sich basisch verhaltende alkalische Monosulfuret spielt, wodurch dann ein Schwefelsalz in der Lösung gebildet wird.

Die Schwefelmetalle der dritten und fünften Gruppe besitzen einen sehr starken Metallglanz.

Die Schwefelmetalle werden durch alleinigen Einfluß der Wärme nicht zersetzt, nur gewisse Schwefelmetalle der sechsten Gruppe bei sehr hoher Temperatur.

Wirkung der Metalloïde auf die Schwefelmetalle.

§ 333. Wirkung des Sauerstoffs. — Der Sauerstoff wirkt bei mehr oder weniger hoher Temperatur auf alle Schwefelmetalle sehr kräftig.

Die Schwefelmetalle der ersten Gruppe gehen durch Erhitzen im Sauerstoffgase in schwefelsaure Salze über. Metall und Schwefel nehmen beide Sauerstoff auf und die Producte bleiben mit einander verbunden.

Das der zweiten Gruppe angehörige Schwefelmagnesium zeigt ein gleiches Verhalten.

Die Schwefelmetalle der dritten und fünften Gruppe, nebst dem der zweiten Gruppe angehörenden Schwefelmangan werden durch den Sauerstoff zersetzt, aber je nach der Temperatur auf verschiedene Art. Ist die Temperatur sehr hoch, so entweicht aller Schwefel als schweflige Säure und nur ein Oxyd des Metalles bleibt zurück; bei niedrigerer Temperatur, z. B. beim Dunkelrothglühen bildet sich immer eine gewisse Menge von schwe-

felsaurem Salze, so daß man ein Gemenge von Oxyd mit schwefelsaurem Oxyd erhält.

Die Schwefelmetalle der vierten Gruppe werden zu Oxyden, indem der Schwefel ganz als schweflige Säure entweicht.

Die Schwefelmetalle der sechsten Gruppe werden dabei zu Metallen reducirt, wobei der Schwefel ganz zu schwefliger Säure verbrennt und entweicht.

Auch in der Kälte kann der Sauerstoff auf die meisten Schwefelmetalle wirken, zumal bei Gegenwart von Wasser; sehr viele werden dann allmählig in schwefelsaure Salze verwandelt.

Phosphormetalle.

§ 334. Nur die Metalle der ersten Gruppe verbinden sich leicht mit Phosphor. Mehrere andere Phosphormetalle erhält man durch Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in die Salzlösungen der betreffenden Metalle, wo dann die Phosphormetalle, als unlöslich niederfallen, wie z. B. Phosphor-Kupfer, Blei, Zinn. Am besten stellt man aber viele Phosphormetalle dar durch Glühen der phosphorsauren Oxyde mit Kohle.

Die Phosphormetalle der ersten Gruppe zersetzen sich in Berührung mit Wasser und entwickeln Phosphorwasserstoffgas, wodurch sie leicht zu erkennen sind.

Arsenikmetalle.

§ 335. Sehr viele Arsenikmetalle lassen sich durch Erhitzen eines innigen Gemenges des pulverigen Metalls und des Arseniks erhalten. Auch durch Reduction arsenikfaurer Salze mit Kohle bei hoher Temperatur stellt man sie dar. Die meisten Arsenikmetalle besitzen Metallglanz. Beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure entwickeln sie Arsenikwasserstoffgas.

Ueber die Salze im Allgemeinen.

§ 336. Als ein Salz bezeichne ich jede Verbindung von zwei binär zusammengesetzten Körpern, von denen einer den elektropositiven Bestandtheil oder die Basis und der andere den elektronegativen Bestandtheil oder die Säure bildet.

Die Basen oder die elektropositiven binären Verbindungen bestehen immer aus der Verbindung eines Metalls mit einem Metalloide. So sind z. B. Kaliummonoxyd (oder Kali) und Kaliummonosulfuret (Einfach-Schwefelkalium) Basen. Die Säuren oder die elektronegativen binären Verbindungen bestehen meistens aus zwei Metalloiden, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure u. s. w., dann Kohlensulfid, arseniges Sulfid u. s. w. Manche Säuren entstehen aber auch aus der Verbindung eines Metalles mit einem Metalloide, z. B. Chromsäure, Maganäure, Zinnsäure u. s. w. ferner Zinnsulfid u. s. w.

Die meisten bekannten Basen sind Sauerstoffverbindungen von Metallen und die meisten bekannten Säuren Sauerstoffverbindungen von Metalloiden oder von Metallen. Demzufolge ist die zahlreichste und zugleich die wichtigste Klasse von Salzen die der Sauerstoffsalze.

Man kennt auch bereits eine ziemliche Anzahl von Schwefelsalzen, die aus der Verbindung eines elektropositiven Schwefelmetalles, einer Sulfobasis, mit einer elektronegativen Schwefelverbindung eines Metalles oder eines Metalloides, einer Sulfosäure, hervorgehen.

Ferner kennen wir einige Verbindungen, welche aus zwei Chlorverbindungen gebildet sind, die wir betrachten können, als entstanden aus der Vereinigung eines elektropositiven Chlormetalles, einer Chlorobasis, mit einer elektronegativen Chlorverbindung eines Metalles oder eines Metalloides, einer Chlorosäure. Die Anzahl dieser Verbindungen, der sogenanten Chlorosalze, ist bisher noch sehr beschränkt; es ist aber nicht zu bezweifeln, daß sich ihre Anzahl sehr vergrößern wird, sobald man einmal dieser Klasse von Körpern besonders nachforschen wird.

Ob sich eine Sauerstoffsäure mit einer Sulfobasis oder einer Chlorobasis verbinden kann, oder eine Sulfosäure oder Chlorosäure mit einer Sauerstoffbasis, so daß auch auf diese Weise Salze entstehen könnten, ist bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

§ 337. Die Sauerstofffsalze sind bei weitem die wichtigsten; auch sind sie allein bisher gehörig studirt und deshalb beziehen sich die folgenden allgemeinen Betrachtungen der Salze hauptsächlich auf sie. Kennten wir die anderen Klassen der Salze besser, so würde sich wahrscheinlich im Allgemeinen für sie etwas ganz analoges ergeben, wie für die Sauerstofffsalze.

Man unterscheidet bei den Sauerstofffsalzen neutrale, saure und basische Salze. Bei den aus der Verbindung starker Säuren mit starken Basen gebildeten Salzen lassen sich die Merkmale zur Unterscheidung jener drei Arten von Salzen leicht angeben; in dem Maaße aber, wie in den Salzen die Säuren oder die Basen oder beide schwächer werden, werden auch jene Merkmale undeutlicher; noch schwieriger wird die Entscheidung, zu welcher Art ein Salz zu rechnen ist, wenn die Säure oder die Basis oder das Salz selbst in Wasser unauflöslich ist.

Gewöhnlich entscheidet man über die Art der Salze d. h. ob sie neutrale, basische oder saure sind, nach ihrem Verhalten gegen gewisse Pflanzenfarbestoffe, unter denen Lakmus der wichtigste ist.

§ 338. Die blaue Lakmustinktur ist ein wirkliches Salz, bestehend aus einer anorganischen Basis und einer vegetabilischen rothgefärbten Säure. Setzt man dieser Tinktur eine Säure hinzu, welche stärker als jene Pflanzensäure ist, so wird letztere abgeschieden, indem sich die stärkere Säure mit der Basis verbindet; die freie Säure zeigt sich dann mit ihrer eigenthümlichen hellrothen Farbe. War die zugesetzte Säure schwächer, so daß sie sich der Basis nur theilweise bemächtigen kann, und also ein Theil der Basis noch mit der nun überschüssigen Pflanzensäure verbunden bleibt, so zeigt sich dann die weinrothe Farbe dieser letzteren Verbindung. Versetzt man die gerötete Lakmustinktur, worin die farbige Säure also im freien Zustande enthalten ist, mit einer auflöslichen Basis, so wird die Tinktur gebläut werden, indem sich die zugesetzte Basis mit der Säure zu einem blauen Salze verbindet. Um die blaue Tinktur für Säuren

möglichst empfindlich zu machen, muß man jeden Ueberschuß von freier Basis in ihr beseitigen, weil ein solcher die zuerst zugesetzte Quantität einer Säure für sich allein binden würde, ohne daß also die Reaktion derselben auf das blaue Lakmussalz eintreten könnte. Ebenso wenig darf die geröthete Lakmustinktur überschüssig zugesetzte Säure enthalten, wenn sie schon durch die geringste Menge einer auflöslichen Basis gebläut werden soll.

Das schwefelsaure Kali reagirt nicht auf Lakmuspapier, weil Schwefelsäure und Kali darin mit so großer Verwandtschaft verbunden sind, daß sie sich nicht trennen und weder mit der Basis, noch mit der Säure der gefärbten Tinktur verbinden. Die letztere bleibt also unverändert. Gäbe es aber eine farbige Säure, die dem schwefelsauren Kali das Kali entziehen könnte, so würde diese Substanz in Berührung mit schwefelsaurem Kali eine alkalische Reaktion zeigen.

In diesen Zeichen der Reaktionsfarben liegt also nichts Absolutes, sondern nur etwas Relatives. Es kommt sogar vor, daß eine Substanz mit einer Reaktionsfarbe eine saure und mit einer anderen eine alkalische Reaktion darbietet. So färbt die Borsäure die blaue Lakmustinktur weinroth, gleich einer schwachen Säure, während sie zugleich die rothe Tinktur von Campechenholz bläut, gleich einem Alkali. Dieselben beiden Reaktionen zeigen auch salpetersaures und essigsaures Bleioxyd.

§ 339. Wir wollen nun zuerst die Salze der Schwefelsäure mit den verschiedenen Basen betrachten.

$\frac{1}{10000}$ Die Schwefelsäure röthet die Lakmustinktur so kräftig, daß freie Schwefelsäure im Wasser jene Farbenveränderung noch deutlich zu erkennen giebt. Eben so kräftig bläut Kali die geröthete Lakmustinktur, und wenn behufs der Röthung möglichst wenig Säure zugesetzt ist, so ist die Empfindlichkeit in diesem Falle eben so groß.

Wenn man eine Kalilösung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dabei die Reaktion der Flüssigkeit auf Lakmus fleißig prüft, so erhält man bei einem gewissen Verhältnisse von Kali und Schwefelsäure eine Flüssigkeit, welche weder blaues Lakmus röthet, noch rothes Lakmus bläut, setzt man dann aber noch einen Tropfen Säure mehr hinzu, so erhält die Flüssigkeit eine saure Reaktion. Man sagt in jenem Falle: die alkalischen Eigenschaften des

Kali sind durch die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure genau neutralisirt, oder kurz die Flüssigkeit reagirt neutral. Durch Eindampfen der Flüssigkeit erhält man dann ein krystallisirtes Salz, das schwefelsaure Kali.

Die Analyse dieses Salzes ergiebt, daß es Kali und Schwefelsäure in einem solchen Verhältnisse enthält, daß die Säure 3 mal so viel Sauerstoff enthält, als die Basis; da man nun als Aequivalent für das Kalium die Menge desselben angenommen hat, welche mit 100 Sauerstoff Kali bildet, so muß natürlich die Formel des schwefelsauren Kali sein: $KO + SO^3$.

Sättigt oder neutralisirt man eine Auflösung von Natron oder Lithion ebenso, wie oben das Kali, mit Schwefelsäure und verdampft man die neutrale Flüssigkeit, so erhält man schwefelsaures Natron und Lithion, deren Analyse wiederum zeigt, daß die Sauerstoffmenge in der Schwefelsäure dreimal so groß ist als in der Basis.

Macht man mit Strontian und Baryt denselben Versuch, so zeigt sich, daß schon der erste Tropfen Schwefelsäure in der Lösung jener Basen eine Trübung und einen weißen Niederschlag bildet. Man sieht dann wie bei fortgesetztem Zusatze von Schwefelsäure so lange ein Niederschlag entsteht bis die Flüssigkeit eine ganz schwach saure Reaktion angenommen hat. Nach dem Filtriren hinterläßt die verdampfte Flüssigkeit keinen Rückstand. Das gebildete unlösliche schwefelsaure Salz reagirt nicht auf Lakmus, woraus wir aber nicht schließen können, daß es deshalb wirklich neutral sein müsse. Denn soll eine Substanz ihre Wirkung auf Lakmus äußern, so muß sie sich in Wasser auflösen, damit die Moleküle des Salzes mit denen des Lakmus in innige Berührung treten können.

Die Analyse des so erhaltenen schwefelsauren Baryts und Strontians zeigt nun ebenfalls, daß der Sauerstoff in der Säure das Dreifache von dem in der Basis beträgt. Man betrachtet diese schwefelsauren Salze als neutrale, obgleich man dies nicht direkt durch ihre Reaktion gegen Pflanzenfarben bestätigen kann.

Alle Metalloxyde der anderen Gruppen sind in Wasser unauflöslich, weshalb sich ihre Reaktion auf Pflanzenfarben nicht bestimmen läßt. Verbindet man dieselben mit Schwefelsäure, so erhält

man schwefelsaure Salze, die im Allgemeinen, wenn sie in Wasser löslich sind, Lakmus röthen. Dennoch ergiebt die Analyse, daß auch in ihnen, der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Basis beträgt.

Man betrachtet deshalb alle diejenigen schwefelsauren Salze als neutrale, in denen der Sauerstoff der Säure das Dreifache von dem der Basis beträgt, wie auch seine Reaktion auf Pflanzenfarben sein mag.

Kali, Natron und Lithion können mit Schwefelsäure Salze bilden, die noch mehr Schwefelsäure enthalten, als die neutralen Salze. Wenn man diese Basen in überschüssiger Schwefelsäure auflöst und dann abdampft, so erhält man krystallisirte Salze, worin der Sauerstoff der Säure das sechsfache von dem der Basis beträgt. Man nennt ein solches Salz ein saures oder, ein zweifach schwefelsaures Salz (bisulfas kalicus u. s. w.)

§ 340. Eine mit Salpetersäure genau neutralisirte Kalilösung giebt beim Abdampfen ein krystallisirtes Salz, worin der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem der Basis beträgt. Alle Oxyde der Metalle der ersten Gruppe liefern, auf diese Weise behandelt, vollkommen neutrale krystallisirte Salze. In allen diesen salpetersauren Salzen beträgt der Sauerstoff in der Säure das Fünffache von dem der Basis.

Die Metalloxyde der anderen Gruppen liefern ebenfalls salpetersaure Salze, worin dasselbe Verhältniß zwischen Säure und Basis in Betreff des Sauerstoffs besteht, aber ihre Auflösungen reagiren auf Lakmus stark sauer.

Man betrachtet deshalb diejenigen salpetersauren Salze als neutral, worin der Sauerstoff der Säure das Fünffache von dem der Basis beträgt, wie es auch auf Lakmus reagiren mag.

§ 341. Das Wasser verbindet sich mit kräftigen Säuren, wie eine Basis. Das Einfach-Schwefelsäurehydrat läßt sich deshalb wie ein wirkliches Salz betrachten, und sogar wie ein neutrales schwefelsaures Salz. Denn das Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basis ist darin wie 3 : 1. Aus analogem Grunde ist das Einfach-Salpetersäurehydrat als neutrales salpetersaures Wasser zu betrachten. Man kann deshalb sagen, daß

man bei der Verbindung der Basen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure diese Basen nur auf bereits gebildete Salze, schwefelsaures oder salpetersaures Wasser, wirken läßt, und daß also die Basen nur, als stärkere, das basische Wasser abscheiden und ersetzen.

§ 342. In den beiden Beispielen, welche wir wählten, bestimmten wir die Zusammensetzung der neutralen Salze aus der Menge von Kali, Natron oder Lithion, welche ein bestimmtes Gewicht von Schwefelsäure oder Salpetersäure in Bezug auf die Reaktion gegen die Pflanzenfarben völlig neutralisirte. Man findet nun, daß diese Mengen der Basen in Bezug auf eine bestimmte Menge einer gewissen Säure stets der Art sind, daß sie genau gleichviel Sauerstoff enthalten. Dasselbe Verhältniß findet sich auch bei den neutralen Salzen, welche dieselbe Säure mit den übrigen Metalloxyden bildet. Hieraus ergiebt sich das merkwürdige Gesetz: *Die Gewichtsmengen der verschiedenen Basen, welche mit einem bestimmten Gewichte von Schwefelsäure oder Salpetersäure neutrale Salze bilden, enthalten genau die gleiche Gewichtsmenge von Sauerstoff.* Bezieht man nun diese Mengen der Basen auf das Gewicht von Säure, welches man als Aequivalentgewicht für die betreffende Säure angenommen hat, und bezeichnet man diese Aequivalente durch a, b, c, d ....., so kann man sagen; *Wenn das Aequivalent A der Schwefelsäure mit den Gewichtsmengen a, b, c, d .... von Kali, Natron, Baryt, Kalk u. s. w. neutrale Salze bildet, so muß das Aequivalent B der Salpetersäure mit den Gewichtsmengen a, b, c, d dieser Basen ebenfalls neutrale Salze bilden.*

§ 343. Wir wollen nun die Verbindungen schwacher Säuren mit Basen betrachten, und sehen, welche Betrachtungen dort den Chemiker leiten bei der Bestimmung der Zusammensetzung von neutralen Salzen.

Die schwachen Säuren, wie schweflige Säure, Kohlensäure, Borsäure u. s. w. vermögen niemals, in welcher Menge man sie auch hinzubringt, die alkalische Reaktion des Kalis auf Pflanzenfarben vollständig aufzuheben. Durch solche Prüfung läßt sich hier also nicht über die Neutralität eines Salzes entscheiden.

§ 344. Leitet man einen Strom von schwefligsaurem Gas durch eine concentrirte Kalilösung, bis diese damit völlig gesättigt ist, d. h. bis sie nichts mehr von dem Gase aufnimmt, so setzt sich nach einiger Zeit ein krystallisirtes Salz ab, worin der Sauerstoff der Säure das Vierfache von dem der Basis ist. Löst man dies Salz wieder in Wasser auf und setzt man ihm noch eben so viel Kali zu, als es schon enthält, so erhält man schon beim Abdampfen der Flüssigkeit ein anderes krystallisirtes Salz, worin der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis beträgt.

Welches Salz haben wir nun von beiden als das neutrale zu betrachten? Bei der Entscheidung dieser Frage leiten folgende Betrachtungen:

Wenn man mit den verschiedenen Metalloxyden schwefligsaure Salze darzustellen sucht, so erhält man mit den Metallen der ersten Gruppe zwei Reihen von Salzen, entsprechend den eben erwähnten Kalisalzen; mit den Oxyden der Metalle anderer Reihen erhält man aber nur eine Reihe von Salzen, nämlich die, worin der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis ist. Da die schweflige Säure mit den meisten Metalloxyden nur diese Art von Salzen bildet, so betrachtet man diese allgemeinere Bildung gleichsam als die normale und diese Salze als neutrale. Demnach muß das neutrale schwefligsaure Kali die Formel haben:

$$KO + SO^2,$$

und jenes Salz, worin die schweflige Säure viermal so viel Sauerstoff enthält, als das Kali, muß als zweifach schwefligsaures Kali betrachtet werden; seine Formel ist also:

$$KO + 2SO^2.$$

§ 345. Ganz ähnlich verhält es sich mit den kohlensauren Salzen. Leitet man Kohlensäuregas in eine concentrirte Kalilösung, so lange als es noch aufgenommen wird, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Salz in Krystallen ab, worin die Säure viermal so viel Sauerstoff enthält als die Basis. Löst man das Salz wieder auf in Wasser und setzt man dann noch eben so viel Kali zu, als das Salz schon enthält, so kann man bei vorsichtigem

Eindampfen ein anderes krystallisirtes kohlensaures Kali erhalten, worin die Säure nur doppelt so viel Sauerstoff enthält als die Basis. Beide Salze reagiren auf Pflanzenfarben alkalisch. Natron und Lithion geben beide zweierlei kohlensaure Salze, analog den Kalisalzen. Kohlensaure Salze von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia finden sich natürlich schön krystallisirt. In allen diesen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis, wie 2 : 1; sie sind in reinem Wasser unauflöslich; dagegen lösen sie sich in Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist, unter günstigen Umständen in nicht unbedeutender Menge auf, so daß man annehmen kann, es existiren in dieser Auflösung kohlensaure Salze, worin der Sauerstoff der Säure das Vierfache von dem der Basis beträgt. Man hat indessen aus diesen Lösungen solche Salze bisher noch nicht in fester Form erhalten können, weil sich beim Verdunsten stets nur solche Salze abscheiden, die, wie die natürlichen krystallisirten, in der Säure zweimal so viel Sauerstoff enthalten, als in der Basis. Die Oxyde der Metalle der anderen Gruppen liefern ebenfalls nur kohlensaure Salze dieser letzteren Reihe.

Dies erwägend, betrachtet man die Bildung dieser letzteren Reihe gleichsam als die normale und diejenigen kohlensauren Salze als neutral, worin der Sauerstoff der Säure das Doppelte von dem der Basis beträgt. Die Formel des neutralen kohlensauren Kali ist dann: $KO + CO^2$ und das Salz, was aus der mit Kohlensäure ganz gesättigten Kalilösung krystallisirt, ist dann ein doppelt kohlensaures Salz, nach der Formel: $KO + 2CO^2$.

Da sich dies letztere Salz aber in Bezug auf seine Reaktion gegen Pflanzenfarben weit mehr der Neutralität nähert, als das andere oben als neutral angenommene, so betrachten einige Chemiker das von uns als doppelt kohlensaures Kali bezeichnete Salz als das neutrale; sie geben demselben die Formel: $KO + C^2O^4$; demzufolge müssen sie unser neutrales Salz als ein doppelt basisches, oder was dasselbe sagt, als ein halbkohlensaures Salz betrachten: nach der Formel: $2KO + C^2O^4$. Nach dieser Betrachtungsweise muß man für die Kohlensäure die Formel: C^2O^4 annehmen; ihr Aequivalentgewicht also doppelt so groß, wie wir es angenommen haben (§ 262).

§ 346. Die Borsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen, die sämmtlich alkalisch reagiren. Löst man Borsäure in einer Natronlösung und dampft darauf die Flüssigkeit ab, so erhält man ein krystallisirtes Salz, worin die Borsäure 6mal so viel Sauerstoff enthält als das Natron. Schmilzt man dies Salz in einem Platintiegel mit noch eben so viel Natron zusammen, als es bereits enthielt, so erhält man durch Auflösen und Krystallisiren der Masse ein Salz, worin die Borsäure nur 3mal so viel Sauerstoff enthält, als das Natron. Welches von diesen Salzen sollen wir nun als das neutrale betrachten? Die Schwierigkeit ist hier viel größer als bei den kohlensauren und schwefligsauren Salzen, weil die borsauren Salze bisher viel weniger studirt sind, als jene Salze. Es herrschen deshalb noch verschiedene Ansichten hierüber. Von einigen wird das zuerst erwähnte Salz, nach der Formel $NaO + BO^6$, als das neutrale betrachtet, wonach dann das zweite ein doppelt basisches, oder wie man sagt, ein zweibasisch borsaures Salz wird, nach der Formel: $2NaO + BO^6$. Allgemeiner nimmt man aber an, daß die Borsäure analog der Kieselsäure, die Formel BO^3 habe, daß das zuletzt erhaltene borsaure Natron das neutrale Salz sei nach der Formel $NaO + BO^3$, und daß das zuerst erhaltene Salz ein doppelt borsaures Salz ist nach der Formel: $NaO + 2BO^3$.

§ 347. Ganz besondere Schwierigkeiten erheben sich noch bei der Bestimmung der Neutralität der Salze von gewissen Säuren, und zwar sehr kräftigen Säuren, die man *vielbasische* nennt; die nämlich, so zu sagen, nicht mit einem Aequivalent, sondern mit mehreren Aequivalenten einer Basis neutrale Salze bilden. Die Phosphorsäure kann hier zum Beispiel dienen. Wie wir gesehen haben, kann man die Phosphorsäure (§ 211) in drei verschiedenen Zuständen erhalten. Die durch Auflösen von Phosphor in Salpetersäure erhaltene Säure unterscheidet sich wesentlich von der, die man durch direkte Verbrennung von Phosphor in Sauerstoffgas erhält; beide Arten der Phosphorsäure geben eine jede ihre besondere Klasse von Salzen. Man kennt sogar eine dritte Modifikation der Phosphorsäure, die auch wieder ihre besonderen Salze giebt. Mit allen erforderlichen Einzelnheiten werden wir erst beim phosphorsauren

Natron auf diesen Gegenstand eingehen; wir wollen hier nur die Salze der Art der Phosphorsäure betrachten, welche man durch Auflösen des Phosphors in Salpetersäure erhält.

Versetzt man eine Natronlösung mit einem großen Ueberschusse von dieser Phosphorsäure, so erhält man bei gehörigem Abdampfen der Lösung ein krystallisirtes Salz, worin die Säure 5 mal soviel Sauerstoff enthält, als das Natron.

Löst man dies Salz wieder in Wasser auf und setzt man hiezu noch ebensoviel Natron, als das Salz schon zuvor enthielt, so erhält man durch das Krystallisiren der Lösung ein anderes Salz, worin sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis verhält wie 5 : 2. Löst man auch dies Salz wieder in Wasser und versetzt es mit einem Ueberschusse von Natron, so erhält man durch Abdampfen ein drittes krystallisirtes Salz, worin sich der Sauerstoff der Phosphorsäure zu dem des Natrons verhält, wie 5 : 3.

Das erste Salz reagirt auf Lakmus sauer, die beiden andern aber alkalisch.

Die nämliche Art der Phosphorsaure giebt also drei verschieden zusammengesetzte Salze, und es bleibt zu entscheiden, welches von ihnen als das neutrale Salz anzusehen ist. Durch verschiedene Betrachtungen geleitet, die wir beim phosphorsauren Natron weiter entwickeln werden, ist man zu der Ansicht gekommen, daß alle drei Salze insofern gleichartige Zusammensetzung haben, als sie alle aus 1 Aeq. Phosphorsäure und 3 Aeq. Basis bestehen. Nur im dritten Salze werden alle 3 Aeq. Basis von Natron gebildet; in dem zweiten dagegen sind nur 2 Aeq Basis durch Natron gebildet und als drittes Aeq. Basis tritt darin 1 Aeq. basisches Wasser auf; im ersten Salze ist endlich nur 1 Aeq. Natron enthalten und 2 Aeq. Basis werden durch 2 Aeq. Wasser repräsentirt. Obgleich also eins dieser Salze sauer reagirt, während die beiden alkalisch reagiren, so nimmt man dennoch an, daß sie alle drei nach dem nämlichen Gesetze und Typus gebildet sind; und wenn man eins dieser Salze als ein neutrales betrachtet, so müssen also auch die andern als neutral angesehen werden.

§ 348. Seit man zu der Ueberzeugung gelangt ist, daß das Wasser in Salzen allerdings als Basis auftreten kann, mußten

die Ansichten über die Eintheilung der Salze bedeutend geändert werden. Die meisten sauren Salze lassen sich nun als neutrale Salze betrachten, indem man sich den Ueberschuß von Säure an basisches Wasser gebunden denkt. So enthält das vorher erwähnte doppelt schwefelsaure Kali 1 Aeq. Wasser, welches sich davon durch bloßes Erhitzen nicht trennen läßt, ohne das Salz selbst zu zersetzen. Man kann deshalb dies Salz mit Recht als eine Verbindung von zwei neutralen schwefelsauren Salzen betrachten, nämlich von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Wasser, nach der Formel:

$$(KO + SO^3) + (HO + SO^3).$$

Dieselbe Ansicht paßt auf die meisten Salze, die wir sonst als saure bezeichnen. Durch Verallgemeinerung derselben wird man dahin geführt, für eine und dieselbe Säure nur eine einzige Reihe von Salzen anzunehmen, die sämmtlich auf dieselbe Weise gebildet sind und sich nur durch die Art der Basen unterscheiden, die mit der Säure verbunden sind.

§ 349. Wir durften die Definition der Neutralität der Salze und die Eintheilung derselben in neutrale, saure und basische Salze nicht übergehen, weil diese Eintheilung noch allgemein angenommen wird. Die Ausdehnung dieser Erörterungen konnten wir jedoch nicht vermeiden bei dem vielen Schwankenden und den öfteren Widersprüchen, die in diesen Definitionen und Eintheilungen liegen; es wäre deshalb zu wünschen, daß man dieselben ganz aufgäbe.

§ 350. Bringt man eine Sauerstoffbasis mit einer Wasserstoffsäure zusammen, so erfolgt keine einfache Verbindung der beiden Körper, sondern eine wechselseitige Zersetzung. Der Wasserstoff der Säure verbindet sich mit dem Sauerstoff der Basis zu Wasser, und der elektropositive Bestandtheil der Basis, das Metall, verbindet sich mit dem elektronegativen Bestandtheil der Wasserstoffsäure zu einer neuen binären Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung der angewandten Sauerstoffbasis entspricht. So entsteht aus Kali und Chlorwasserstoffsäure Wasser und Chlorkalium:

$$KO + HCl = HO + KCl.$$

Aus Eisensesquioxyd und Chlorwasserstoffsäure erhält man Wasser und Eisensesquichlorid:

$$Fe^2O^3 + 3HCl = 3HO + Fe^2Cl^3.$$

Wie die starken Sauerstoffsäuren durch starke Basen in Bezug auf die Reaktion gegen Pflanzenfarben oftmals genau neutralisirt werden können, so ist dies auch bei starken Wasserstoffsäuren und starken Basen der Fall; wie z. B. bei Kali und Chlorwasserstoffsäure, deren neutralisirte Lösung beim Abdampfen nur Wasser und neutrales Chlorkalium giebt.

§ 351. Mehrere Chemiker haben angenommen, daß in der Auflösung, die Wasserstoffsäure einfach mit der Sauerstoffbasis verbunden wäre und daß die wechselseitige Zersetzung erst im Momente der Krystallisation einträte. Man hat viele Gründe für und gegen diese Ansicht beigebracht. Wir wollen uns dabei jedoch nicht aufhalten, sondern mit der großen Mehrzahl der Chemiker annehmen, daß jene Zersetzung augenblicklich statt findet, so wie die beiden Körper mit einander in Berührung kommen.

Die Haloïde oder die binären Verbindungen der Metalle mit denjenigen Metalloiden, die mit Wasserstoff Säuren bilden, sind in ihren physikalischen Eigenschaften den Salzen ganz analog. Bei Gegenwart von Wasser verhalten sie sich auch bei vielen chemischen Reaktionen ganz wie einfache Verbindungen von Sauerstoffbasen mit Wasserstoffsäuren. Erwärmt man z. B. Chorkalium mit wasserhaltiger Schwefelsäure, so bildet sich schwefelsaures Kali und es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure; die Zersetzung ist also scheinbar ganz so, als ob eine Verbindung der Wasserstoffsäure mit der Sauerstoffbasis durch Schwefelsäure zersetzt würde. In der Wirklichkeit ist aber jene Zersetzung nicht so einfach: es wird nämlich dabei das Hydratwasser der Schwefelsäure zersetzt, sein Sauerstoff verbindet sich mit dem Metalle des Haloïdes, sein Wasserstoff bildet mit dem elektronegativen Bestandtheile des Haloïdes Wasserstoffsäure und die Schwefelsäure bildet dann mit dem gebildeten Metalloxyde ein schwefelsaures Salz:

$$KCl + (SO^3 + HO) = (KO + SO^3) + HCl.$$

Wegen der großen Aehnlichkeit, die zwischen den eigentlich so genannten Salzen und diesen binären Verbindungen sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften, als auch in vielen chemischen Zersetzungen besteht, betrachten viele Chemiker diese Körper als eine besondere Art von Salzen, die sie Haloïdsalze nennen; und

sie nennen deshalb diejenigen Körper, welche mit Wasserstoff die Wasserstoffsäuren und also mit Metallen die Haloidsalze bilden: Salzbilder oder Halogene (von ἅλς, Salz, und γεννάω, ich erzeuge).

Da wir aber den festgestellten Begriff eines Salzes in aller Schärfe festhalten wollen und mit demselben den Einfluß jener binären Verbindungen in die Klasse der Salze nicht in Uebereinstimmung setzen können, so werden wir jene Ansicht nicht annehmen, und diese Klasse von binären Verbindungen, für die man den Namen Haloide, also salzähnliche Substanzen, von ἁλὸς εἶδος, Form des Salzes beibehalten könnte, von den eigentlichen Salzen trennen. Uebrigens bieten die Haloide nur dann Analogien mit den Salzen dar, wenn sie in Wasser auflöslich sind und, in diesem gelöst, chemischen Zersetzungen unterworfen werden.

§ 352. Fast alle Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die aus farblosen Basen und farblosen Säuren gebildeten Salze sind auch farblos. Die Salze, die eine und dieselbe gefärbte Basis mit verschiedenen farblosen Säuren bildet, sind dagegen gefärbt, und meistens ziemlich gleichfarbig, wenn sie aus Wasser krystallisirt werden. Die aus farblosen Basen und gefärbten Säuren gebildeten Salze pflegen sich in ihrer Farbe der freien Säure zu nähern.

Der Geschmack der auflöslichen Salze hängt meistens von der Basis ab; so haben die Natronsalze einen entschieden salzigen Geschmack, ähnlich dem des Kochsalzes; die Kalisalze haben einen salzigen etwas bitteren Geschmack, die Salze der Magnesia einen salzigen und höchst widerlich bittern Geschmack; die Thonerdesalze schmecken süßlich zusammenziehend u. s. w. Oft ertheilt aber auch die Säure dem Salze einen ganz charakteristischen Geschmack, wie z. B. die schweflige Säure, die Metallsäuren, die Sulfosäuren u. s. w.

§ 353. Viele Salze lassen sich sowohl in Verbindung mit gewissen Mengen von Wasser, als auch ganz wasserfrei erhalten. Zahlreiche lösliche Salze verbinden sich bei ihrer Krystallisation mit einer gewissen Menge von Wasser, dem sogenannten Krystallisations- oder kurz, Krystallwasser. Die Menge dieses Krystallwassers ist bei einem und demselben Salze, wenn es bei der

nämlichen Temperatur aus einer gleichartigen Auflösung krystallisirt, stets dieselbe; auch steht dieselbe zu den Aequivalenten von Säure und Basis des Salzes in einem einfache Aequivalent-Verhältniß. Also folgt das Krystallisationswasser ebensowohl dem Gesetze der Verbindung nach den Verhältnissen, wie alle anderen chemischen Verbindungen.

§ 354. Oft kann sich ein Salz mit sehr verschiedenen Mengen von Krystallwasser verbinden, je nach der Temperatur, bei der es sich aus der nämlichen Auflösung abscheidet. So nimmt das schwefelsaure Natron, wenn es aus einer wässrigen Auflösung bei Temperaturen unter 33° krystallisirt, 10 Aeq. Wasser auf; dagegen krystallisirt es wasserfrei bei Temperaturen über 33°. Das schwefelsaure Manganoxydul, welches bei Temperaturen unter +6° aus wässriger Lösung krystallisirt, enthält 7 Aeq. Wasser, das zwischen +6° und +20° auskrystallisirte Salz enthält nur 6 Aeq. Wasser; krystallisirt es zwischen 20—30°, so nimmt es nur noch 4 Aeq. Wasser auf. Die Krystalle dieser durch ihren Wassergehalt verschiedenen Salze zeigen aber auch in ihrer Form so bedeutende Unterschiede, daß man diese Formen nicht mit einander vereinigen kann; es ergiebt sich hieraus, daß das Krystallwasser ebensowohl, wie andere Substanzen auf die Form der Krystalle von Einfluß ist. Das schwefelsaure Manganoxydul, $(MnO+SO^3)+7HO$ verliert rasch seine Klarheit; bei +10° zerfällt es bald zu einem feinen Mehl. Nach einiger Zeit enthält es dann nur noch 6 Aeq. Wasser. So hat also das Salz, selbst im festen Zustande, die Zusammensetzung angenommen, welche ihm bei dieser Temperatur zukommt, die es auch angenommen hätte, wäre es aus einer +10° warmen Auflösung krystallisirt. Wird dann das krystallisirte Salz $(MnO+SO^3)+6HO$ längere Zeit einer Temperatur von +30° ausgesetzt, so zerfällt es und verliert dabei 2 Aeq. Wasser. Es stellt dann also das Salz $(MnO+SO^3)+4HO$ dar. Wird dieses nun bis 100° erwärmt, so verliert es noch 3 Aeq. Wasser; es hält nun noch 1 Aeq. Wasser zurück, welches man erst bei Temperaturen über 250° daraus vertreiben kann. Man kennt also vom schwefelsauren Manganoxydul fünf verschiedene Bildungen:

$MnO + SO^3$ . . . . . wasserfrei; aus krystallisirtem Salze bei 300°.
$MnO + SO^3 + HO$ aus krystallisirtem Salz bei 120°.
$MnO + SO^3 + 4HO$ krystallisirt zwischen + 20° und + 30°.
$MnD + SO^3 + 6HO$ krystallisirt zwischen + 6° und + 20°.
$MnO + SO^3 + 7HO$ krystallisirt unter + 6°.

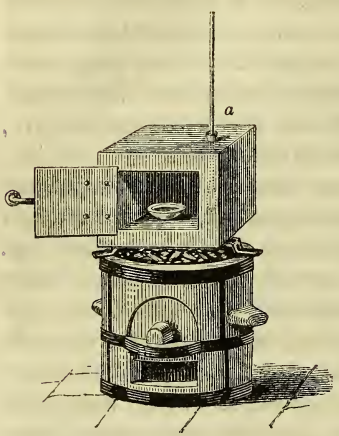
§ 355. Die Salze können also ihr Krystallwasser allmählig verlieren, bei allmählig erhöhten Temperaturen. Es liegt nun der Gedanke sehr nahe, daß dasjenige Wasser, welches schon bei einer niedrigeren Temperatur entweicht, in der Verbindung mit schwächerer Verwandtschaft gebunden ist, als das, welches noch zurückbleibt. Man sieht hieraus, daß es von großem Interesse ist, diese allmähligen Entwässerungen der verschiedenen Salze sorgfältig zu studiren, um die Stellung jedes Aequivalentes Wasser in der Verbindung zu erkennen. Wir werden später selbst noch sehen, daß ein wasserhaltiges Salz sein Wasser nicht immer völlig abgeben kann, ohne in seiner ganzen Zusammensetzung und seinen chemischen Eigenschaften wesentliche Aenderungen zu erleiden. So hat z. B. das phosphorsaure Natron, welches bei einer niedrigen Temperatur krystallisirt ist, die Formel $(2NaO + PO^5) + 25HO$. An der Luft verwittert dies Salz unter Verlust eines Theils von seinem Wasser. Läßt man es bei etwa 30° krystallisiren, so enthalten die Krystalle 8 Aeq. Wasser weniger, und das Salz verwittert nicht mehr an der Luft; es entspricht dann der Formel $(2Na + PO^5) + 17HO$. Erhitzt man dies Salz bis 150°, so verliert es 16 Aeq. Wasser; nur 1 Aeq. bleibt zurück und das Salz ist dann: $(2Na + PO^5) + HO$. Löst man nun dies Salz wieder auf in Wasser, so krystallisirt es bei niedriger Temperatur wieder, wie vorher, mit 25 Aeq. und bei 30° mit 17 Aeq. Wasser. Die stattgefundene Entwässerung hatte also bis jetzt auf Zusammensetzung und Eigenschaften des Salzes insofern keinen bleibenden Einfluß geübt, als es wieder in den anfänglichen Zustand zurückkehren kann, sobald ihm nur das Wasser bei den passenden Temperaturen wieder dargeboten wird. Erhitzt man das Salz nun aber zum Dunkelrothglühen, so verliert es sein letztes Aeq. Wasser und damit ist seine Constitution wesentlich geändert. Denn löst man es dann wieder auf in Wasser und läßt es krystallisiren, so

erhält man nicht mehr die gewöhnlichen phosphorsauren Salze, sondern andere, die in ihren Formen, wie in ihren Reaktionen von den gewöhnlichen ganz verschieden sind. Das letzte Wasser-Aequivalent hat also für die Constitution des Salzes eine ganz andere Wichtigkeit, als die übrigen Wasser-Aequivalente. Wir nennen deshalb hier dies letzte Aeq. Wasser Constitutionswasser, alle die übrigen Aequivalente aber Krystallwasser.

§ 356. Viele Salze verlieren einen Theil ihres Krystallwassers an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie nicht gerade mit Wasserdampf gesättigt ist, noch leichter in trockner Luft. Man kann oft ein Salz sehr weit entwässern, wenn man es unter die Luftpumpe in den leeren Raum über eine Schaale mit concentrirter Schwefelsäure bringt. Um den Wasserverlust unter diesen Umständen genau zu bestimmen, wägt man zuerst die feingepulverte Substanz in einem nicht zu hohen Tiegel; nachdem sie 24 Stunden unter der Luftpumpe über völlig concentrirter Schwefelsäure gestanden hat, wägt man sie wieder, läßt sie dann nochmals wenigstens 12 Stunden wie vorher unter der Luftpumpe stehen und sieht dann, ob noch ein Gewichtsverlust erfolgt ist. Ergiebt die Wägung dasselbe Gewicht, wie die vorige, so ist die Entwässerung, die durch diese Behandlung erreicht werden kann, als beendigt zu betrachten; zeigt sich aber noch eine Gewichtsabnahme, so muß diese Art des Trocknens wiederholt werden, bis die letzte Wägung dasselbe Gewicht ergiebt, wie die vorhergehende.

§ 357. Um die Wassermenge zu bestimmen, die ein Salz bei allmählig erhöhter Temperatur verliert, bedient man sich oft eines sogenannten Oelbades (Fig. 295). Es besteht aus einem kupfernen Kasten mit doppelten Wänden, auf einer Seite mit einer Thür versehen. Der Zwischenraum der beiden Wände wird mit irgend einem fetten Oele fast ganz gefüllt. Ein Thermometer, in der Oeffnung bei a mittelst eines Korks befestigt, taucht mit seinem unteren Ende in das Oel und giebt dessen Temperatur an. Man erwärmt das Ganze auf einem kleinen Ofen allmählig, bis das Thermometer die gewünschte Temperatur anzeigt, bei der man trocknen will, und erhält dann durch die gehörige

Fig. 295.



Regelung des Feuers die Temperatur beständig auf dem nöthigen Punkte. Die zu trocknende gewogene Substanz wird in einem Schälchen in die innere Kammer des Kastens gestellt und die Thür geschlossen.

Da indessen die Temperatur, welche das Thermometer angiebt, von derjenigen der Substanz merklich verschieden sein kann, so wendet man für ganz genaue Bestimmungen dieser Art zweckmäßiger das früher, bei der Oxalsäure (261), beschriebene Verfahren an.

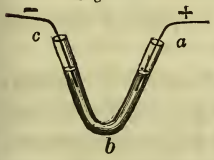
§ 358. Salze, welche viel Krystallwasser enthalten, schmelzen oft beim Erwärmen, man sagt dann wohl, die Substanz kommt in wässrigen Fluß. Man kann eine solche geschmolzene Masse wie eine Auflösung von wasserfreiem Salz in dem Krystallwasser des Salzes betrachten. Bei fortgesetztem Erwärmen entweicht allmählig das Krystallwasser, wodurch dann die Masse wieder trocken und fest wird. Steigert man dann die Temperatur hoch genug, und kann das Salz diese Temperatur ertragen, ohne zersetzt zu werden, so kann es dann wiederum geschmolzen werden; diese Schmelzung des wasserfreien Salzes nennt man dann wohl den feurigen Fluß.

§ 359. Manche wasserfreie Salze zerspringen unter Knistern, wenn sie rasch erhitzt werden, wie z. B. wenn man sie auf glühende Kohlen streut. So ist es mit dem Kochsalz. Man nennt diese Erscheinung das Verknistern oder das Decrepitiren der Salze. Oft wird dies durch geringe Mengen von Wasser veranlaßt, die zwischen den einzelnen Krystallblättchen eingeschlossen sind; dies durch rasches Erwärmen plötzlich in Dampf verwandelte Wasser bringt dann jene kleinen Explosionen hervor. Oft ist dies Verknistern aber auch nur die Folge des schlechten Leitungsvermögens

eines Salzes für die Wärme, wodurch eine Menge kleiner Sprünge und jenes Knistern veranlaßt wird.

§ 360. Wirkung der Elektricität. — Unter der Einwirkung einer elektrischen Säule werden die Salze, zumal wenn sie in Wasser gelöst sind, leicht zersetzt. Ist die Säule sehr kräftig, so kann die Zersetzung verwickelt werden und selbst eine Abscheidung der einzelnen einfachen Bestandtheile erfolgen. Ist sie aber nur schwach, so wird nur die Säure von der Basis am positiven Pole abgeschieden, während sich die freie Basis an den negativen Pol begiebt. Sehr deutlich wird diese Trennung, wenn man den Versuch folgender Maaßen anordnet: man gießt die Auflösung eines neutralen Salzes z. B. schwefelsaures Kali in ein gebogenes Rohr a b c (Fig. 296), und färbt die Auflösung schwach violett durch ein wenig Veilchensaft. Dieser Pflanzenfarbestoff wird durch Säuren roth und durch Alkalien grün gefärbt. Die beiden als Pole der Säule dienenden Platindräthe läßt man etwas in die Auflösung tauchen in den beiden Oeffnungen des Rohrs a und c. Hat man in den Schenkel a b den positiven Pol eingesenkt, so färbt sich dort die Flüssigkeit roth, während sie im Schenkel b c, in Berührung mit dem negativen Pole grün wird. Nach kurzer Wirkung der Säule ist die Trennung sehr deutlich und bestimmt, und sie erhält sich, so lange die Flüssigkeit der Wirkung der Säule unterworfen bleibt. Nimmt man aber die Dräthe heraus, so mischen sich die Flüssigkeiten in beiden Schenkeln wieder allmählig, es bildet sich wieder neutrales schwefelsaures Kali und die ganze Flüssigkeit nimmt wieder ihre frühere violette Farbe an.

Fig. 296.



§ 361. Die Kenntniß der Löslichkeit der Salze in verschiedenen Flüssigkeiten ist für die Chemie von sehr großer Wichtigkeit, denn auf die verschiedene Löslichkeit derselben gründen sich die meisten Verfahrungsarten, die wir zu ihrer Trennung anwenden, wenn sie miteinander gemischt sind; auch zahlreiche Methoden zur Darstellung von vielen Körpern stützen sich auf Unterschiede von Salzen in Bezug auf diese Eigenschaft.

Das Wasser ist das am allgemeinsten angewandte und das

wichtigste Lösungsmittel für die Salze; es löst eine große Anzahl von Salzen, und zwar oft in beträchtlicher Menge auf. Einige Salze, und hauptsächlich solche, die im Wasser sehr leicht löslich sind, werden auch von Weingeist und von Holzgeist aufgelöst.

Die Löslichkeit der Salze ist nach der Temperatur verschieden, und muß für die verschiedenen Grade der Thermometerskale von den niedrigsten Temperaturen bis zu der Temperatur bestimmt werden, wobei die gesättigte Lösung unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre zum Sieden kommt. Es würde selbst von großem Interesse sein, die Löslichkeitsverhältnisse der Salze bei noch höheren Temperaturen zu untersuchen, indem man luftdicht verschlossene Gefäße anwendete, in denen man den Druck, also auch die Temperatur, beliebig erhöhen könnte. Es ist jedoch bisher in dieser Beziehung nur wenig geschehen. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu; wir werden aber später mehreren Ausnahmen von dieser Regel begegnen.

§ 362. Um eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung eines Salzes zu erhalten, kann man auf zweierlei Art verfahren. Man schüttet das Lösungsmittel auf einen großen Ueberschuß des Salzes, so daß die Salzstückchen aus der Flüssigkeit hervorragen, und erhält dann das Ganze mehrere Stunden lang auf der Temperatur, bei der die Löslichkeit bestimmt werden soll. Die abgegossene Flüssigkeit enthält dann völlig die Menge Salz gelöst, die sie bei jener Temperatur in Berührung mit dem krystallisirten Salze auflösen kann; man sagt dann, sie ist *gesättigt*.

Das zweite Verfahren, um eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung zu erhalten, ist folgendes: man bereitet zuerst eine Lösung, die bei einer höheren Temperatur gesättigt ist, als die, bei der man die Löslichkeit des Salzes bestimmen will, und läßt dann die Flüssigkeit langsam erkalten bis zu der erwünschten Temperatur, in welcher man nun die Lösung eine halbe Stunde lang erhält. Dabei setzt sich meistens ein Theil des Salzes ab, und man behält nur die Salzmenge in der Lösung, die sich bei der gegebenen Temperatur darin gelöst erhalten kann. Die Erfahrung hat gezeigt, daß man nach beiden Methoden dieselben Werthe für die Löslichkeit der Salze erhält. Bei Anwendung der zweiten

Methode werden indessen einige Vorsichtsmaaßregeln erfordert. Man hat nämlich gefunden, daß eine Flüssigkeit, wenn sie nicht mit Krystallen des in der Auflösung enthaltenen Salzes in Berührung ist, dann viel mehr Salz in Auflösung halten kann, als der wirklichen Löslichkeit des Salzes bei dieser Temperatur entspricht. Die gesättigten Lösungen gewisser Salze, die in der Wärme leichter löslich sind, als in der Kälte, können oft um mehrere Grade abgekühlt werden, ohne zu krystallisiren. Läßt man dann in solche Lösungen nur ein kleinen Krystall vom Salze fallen, womit sie übersättigt sind, so scheidet sich der Ueberschuß des Salzes sogleich ab, so daß dann nach kurzer Zeit die Lösung nur noch die normale Salzmenge enthält, die sie bei dieser Temperatur lösen kann. Diese abnormen Löslichkeitserscheinungen treten also nicht auf, sobald man die Flüssigkeiten mit einem Ueberschusse von Salz in Berührung läßt.

Starkes Schütteln, so wie das Eintauchen eines fremden Körpers, zumal wenn dieser eine rauhe Oberfläche darbietet, rufen oft die Abscheidung des überschüssig gelösten Salzes aus einer übersättigten Lösung hervor. Diese Erscheinung ist ganz analog der beim Gefrieren des Wassers sich darbietenden und ist auch derselben Ursache zuzuschreiben, nämlich einer gewissen Schwierigkeit, mit der sich die Salzmoleküle in einer ganz ruhigen Flüssigkeit in Bewegung setzen und behufs krystallinischer Aneinanderlagerung gehörig ordnen können. Deshalb läßt sich Wasser in einem völlig ruhigstehenden Gefäße mehrere Grade unter 0°, den gewöhnlichen Gefrierpunkt des Wassers, abkühlen, ohne in den festen Zustand überzugehen; sobald man aber ein Stückchen Eis hineinwirft oder eine ausgezogene Glasspitze hineintaucht, erstarrt dann meistens plötzlich das ganze Wasser.

§ 363. Das schwefelsaure Natron bietet ein sehr merkwürdiges Beispiel jener Trägheit der Salzmoleküle in einer Auflösung dar. Die Auflöslichkeit des Salzes nimmt von 0° bis 33° sehr rasch zu. Bei weiterer Temperaturerhöhung, von 33° an, nimmt die Löslichkeit wieder ab, aber nicht so schnell, wie sie vorher von 0° bis 33° zunahm, und bei der Siedhitze enthält die Lösung bedeutend mehr gelöst als bei gewöhnlicher Temperatur. Schüttet

man eine ganz dünne Schicht von Terpenthinöl auf eine warme und gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron und läßt dann die Auflösung langsam an einem Orte erkalten, wo sie nicht bewegt wird, so erfolgt keine Ausscheidung von Krystallen, selbst wenn in Folge der gesunkenen Temperatur nur noch die Hälfte des schwefelsauren Natrons nach seiner normalen Löslichkeit in Auflösung bleiben könnte. So wie man dann aber eine Glasspitze durch die Oelschicht hindurch bis in die Auflösung senkt, so beginnt die Krystallisation sogleich.

Noch auffallender ist folgender Versuch mit demselben Salze: Man gießt eine heiß gesättigte Lösung des Salzes in ein Glasrohr, welches an einem Ende geschlossen und vor dem offenen Ende dünn ausgezogen ist (Fig. 297), so daß dies Rohr etwa in der Länge a b gefüllt wird. Man versetzt die Flüssigkeit ins Sieden, um die Luft auszutreiben, und schmilzt dann, unter fortwährendem schwachen Sieden, vor dem Löthrohr den ausgezogenen Theil des Rohrs bei e ab. Das luftdicht verschlossene Rohr läßt man nun erkalten. Es erfolgt keine Krystallisation, selbst dann nicht, wenn man das Rohr bis 0° abkühlt; wo dann doch zehnmal soviel Salz in der Lösung enthalten ist, als nach den normalen Lösungsverhältnissen enthalten sein sollte. Man kann das Rohr sogar heftig schütteln, ohne daß eine Krystallisation erfolgt. So wie man aber die ausgezogene Spitze rasch abbricht, krystallisirt das Salz augenblicklich und die Flüssigkeit erstarrt zu einer festen Masse. Gleichzeitig erwärmt sich das Rohr so sehr, daß man es in der Hand fühlen kann. Diese Wärme-Entwickelung ist die Folge davon, daß alle Körper bei ihrem Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand gewisse Mengen von Wärme entwickeln. Da das aufgelöste

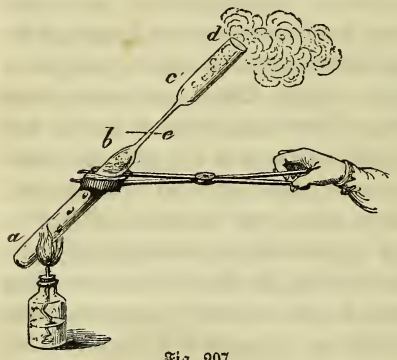


Fig. 297.

schwefelsaure Natron flüssig war, beim Krystallisiren aber fest wurde, so mußte es Wärme entwickeln. Diese Wärme-Entwickelung findet bei jeder Krystallisation eines Salzes aus einer Auflösung statt, ist aber nur dann leicht wahrzunehmen, wenn die Krystallisation in reichlichen Massen und plötzlich eintritt. Erfolgt sie langsam, wie z. B. beim langsamen Erkalten der gesättigten Lösung an der Luft, so verzögert die durch das Festwerden des Salzes entwickelte Wärme nur die Schnelligkeit des Erkaltens. Geschieht die Krystallisation durch freiwilliges Verdampfen, so erfolgt sie noch langsamer; durch das Verdunsten wird Wärme gebunden, und es läßt sich dann die bei der Krystallisation des Salzes entwickelte Wärme nur durch sehr genaue und empfindliche Versuche nachweisen.

§ 364. Um die Löslichkeit eines Salzes in Wasser bei einer gegebenen Temperatur zu bestimmen, untersucht man immer, wieviel Salz in einer Lösung enthalten ist, die man bei dieser Temperatur gesättigt hat. Man bereitet sich nach einer der beiden oben angegebenen Methoden eine solche Lösung, die man jedoch wenigstens eine halbe Stunde bei der zu beachtenden Temperatur mit einem Ueberschuß von krystallisirtem Salz in Berührung läßt. Von dieser schüttet man etwa 50 Gramm in einen kleinen Kolben (Fig. 298), dessen Hals ungefähr 2 Decimeter Länge hat,

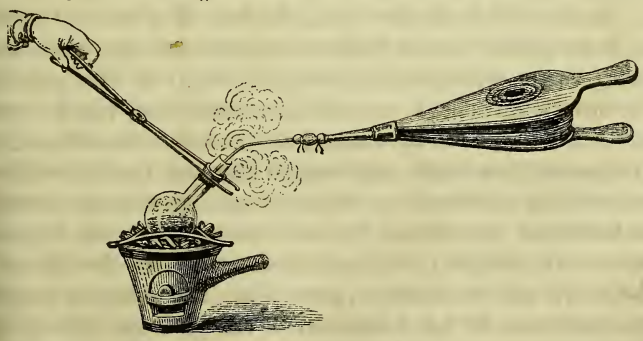


Fig. 298.

und bestimmt dann rasch das Gewicht der eingegossenen Flüssigkeit. Man läßt nun die Flüssigkeit durch Sieden verdampfen, wo-

bei man das Kölbchen jedoch so auf den Ofen stellt, daß sein Hals etwa um 45° geneigt ist, damit man nicht durch das Spritzen der siedenden Flüssigkeit einen Verlust an Salz erleidet. In dieser Stellung hält man den Kolben mit einer Zange fest, deren Schenkel durch passend geformte Korkstücke hindurchgesteckt sind, zwischen welche man den Kolbenhals einklemmt. Ist die Flüssigkeit verdunstet, so setzt man das Erwärmen noch fort, bis das Salz auch sein etwaiges Krystallwasser verloren hat. Um die letzten Reste von Feuchtigkeit schneller zu entfernen, führt man ein schwach gebogenes Glasrohr, welches an die Mündung eines kleinen Blasebalgs gebunden ist, in den Kolben ein und bläst dann langsam Luft in denselben ein. Durch diesen Luftwechsel wird das Salz rasch völlig ausgetrocknet. Nach dem Erkalten findet man bei der Wägung des Kolbens das Gewicht des wasserfreien Salzes, welches in der Lösung enthalten war.

Es sei P das Gewicht der Lösung, die man zur Verdampfung in den Kolben brachte, p das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Salzes, so ist $(P-p)$ das Gewicht des Wassers. Ein Gewicht $(P-p)$ Wasser löst also ein Gewicht p von wasserfreiem Salze auf, bei einer gewissen Temperatur T, folglich lösen dann 100 Gewichtsth. Wasser auf: $100.\frac{p}{P-p}$ wasserfreies Salz.

Enthält das krystallisirte Salz Krystallwasser, und es würde die Frage gestellt, wieviel Wasser wenigstens erfordert wird, um ein bestimmtes Gewicht des krystallisirten Salzes bei einer gewissen bekannten Temperatur T aufzulösen, so findet man dies so: Es sei π das Gewicht des Krystallwassers, was von einem Gewichte p des wasserfreien Salzes aufgenommen wird, um $(p+\pi)$ wasserhaltiges Salz zu bilden, so ist die Menge des Wassers, welche zur Auflösung dieser Menge $(p+\pi)$ von wasserhaltigem Salz erfordert wird offenbar $(P-p-\pi)$. Das Gewicht $(P-p-\pi)$ Wasser löst also ein Gewicht $(p+\pi)$ des wasserhaltigen Salzes auf, um damit bei der Temperatur T eine gesättigte Lösung zu bilden, folglich werden 100 Th. Wasser bei der Temperatur T mit einem Gewicht $100.\frac{p+\pi}{P-p-\pi}$ von krystallisirtem wasserhalti-

gem Salze eine gesättigte Lösung geben; oder es werden sich 100 Th. dieses Salzes bei jener Temperatur in einem Gewichte $100.\frac{P-p-\pi}{p+\pi}$ von Wasser lösen.

§ 365. Die Auflöslichkeit eines Krystallwasser enthaltenden Salzes bei verschiedenen Temperaturen läßt sich auf zweierlei Weise ausdrücken, entweder durch die Gesammtmenge von Wasser, welche eine bei einer gewissen Temperatur gesättigte Lösung enthält, oder durch die Wassermenge, welche zur gesättigten Lösung bei der Temperatur T von einem gewissen Gewichte des wasserhaltigen Salzes verlangt wird. Im ersten Falle wird die Löslichkeit auf das wasserfreie Salz bezogen und das Krystallwasser, als zur Lösung mitwirkend, in Rechnung gebracht; im zweiten Falle nimmt man an, das Salz existire in der Auflösung als ein wasserhaltiges, so daß also nur das zugesetzte Wasser, ohne Mitwirkung des Krystallwassers, die Lösung bewirke.

Mehrere wasserhaltige Salze schmelzen bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur in ihrem Krystallwasser; sie gerathen in den sogenannten wäßrigen Fluß. Bei der Temperatur dieses Flusses löst offenbar das Gewicht π Wasser ein Gewicht p des wasserfreien Salzes auf; die Auflöslichkeit des krystallisirten wasserhaltigen Salzes in Wasser wird dann aber bei dieser Temperatur unendlich. Ein Gramm Wasser könnte ja wirklich bei dieser Temperatur eine ganz unbegränzte Menge von krystallisirtem Salz auflösen, weil das Salz sich bei dieser Temperatur in seinem eignen Krystallwasser schon auflöst.

§ 366. In vielen Fällen bestimmt man die in einer Lösung enthaltene Menge von wasserfreiem Salz, statt durch Abdampfen, leichter und genauer durch Abscheidung eines Bestandtheils vom Salze in Form eines unauflöslichen Niederschlages, dessen Menge man bestimmt und hieraus leicht berechnet, wieviel Salz in der Lösung enthalten war. Will man, z. B. auf solche Weise die Menge des schwefelsauren Natrons in einer Lösung bestimmen, so wägt man einige Gramme dieser Lösung genau ab, verdünnt sie gehörig mit Wasser und setzt hiezu eine Auflösung von Chlorbaryum im Ueberschuß hinzu. Der gefällte schwefelsaure Baryt

wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der so erhaltenen Menge von schwefelsaurem Baryt findet man leicht das Gewicht des schwefelsauren Natrons, aus dem es entstanden ist. Nämlich, wenn p das Gewicht des schwefelsauren Barýts ist, und die Zusammensetzung dieses schwefelsauren Salzes folgende ist:

1 Aeq. Baryt 958,0
1 „ Schwefelsäure 500,0
1 „ schwefelsaurer Baryt . . 1458,0,

so entspricht das Gewicht p von schwefelsaurem Baryt einer Gewichtsmenge $p.\frac{500}{1458}$ Schwefelsäure.

Das schwefelsaure Natron enthält:

1 Aeq. Natron 387,2
1 „ Schwefelsäure 500,0
1 „ schwefelsaures Natron . . 887,2.

Das Gewicht des schwefelsauren Natrons, welches dem Gewichte $p.\frac{500}{1458}$ Schwefelsäure entspricht, und folglich auch dem Gewichte p von schwefelsaurem Baryt, findet sich aus folgender Proportion:

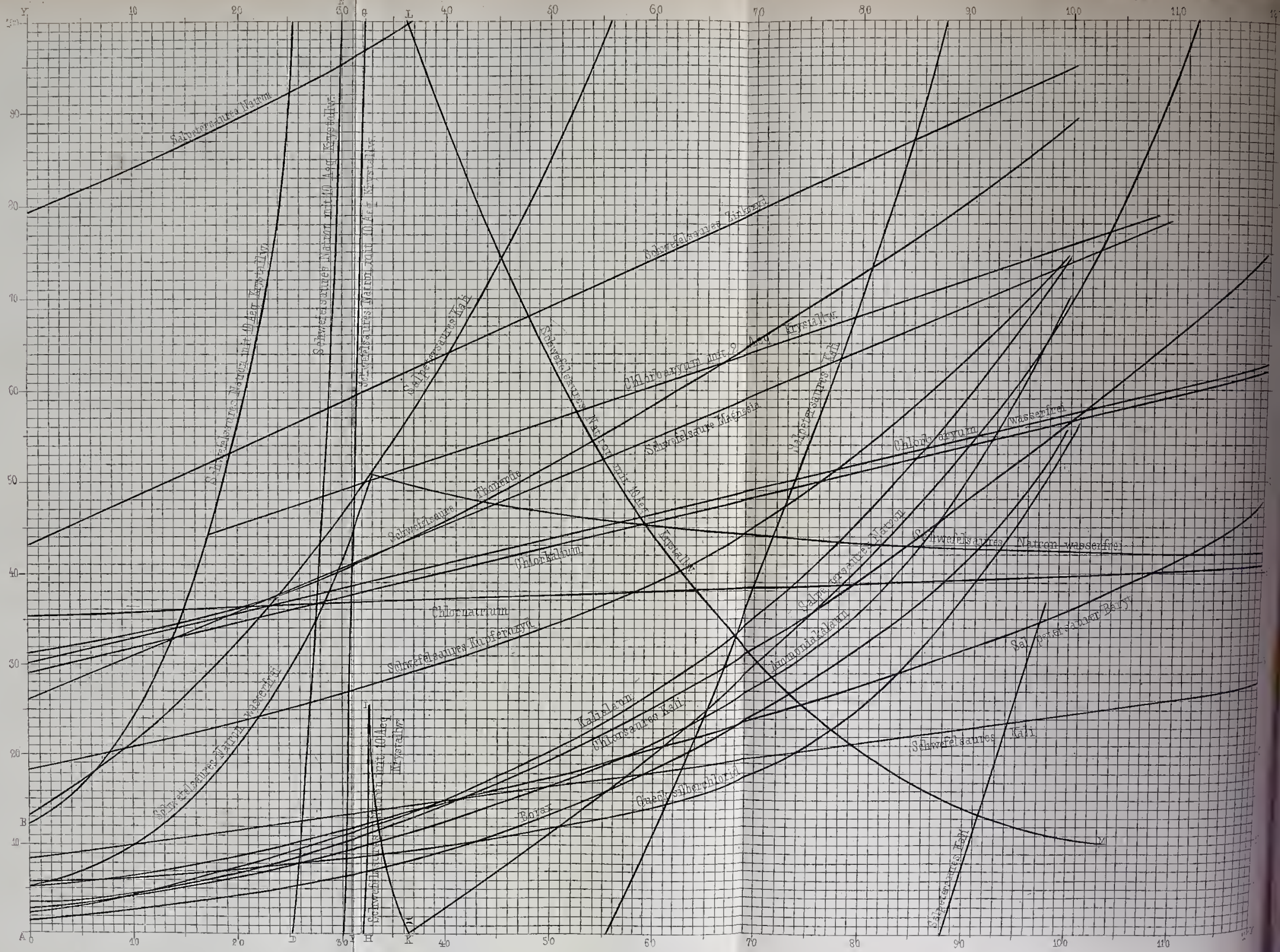
$$500,0 : 887,2 = p.\frac{500}{1458} : x \text{ also } x = p.\frac{887,2}{1458,0}.$$

Auf dieselbe Weise läßt sich die Löslichkeit jedes andern schwefelsauren Salzes bestimmen.

Umgekehrt kann man die Auflöslichkeit der Barytsalze durch Fällung ihrer Lösung mit inem löslichen schwefelsauren Salze bestimmen, indem man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Barýts die Menge des in der Lösung gewesenen Barytsalzes berechnet.

Die Löslichkeit der Chlor-, Brom- und Jod-Metalle läßt sich auf analoge Weise durch Fällung in der Lösungen mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bestimmen.

Für manche Salze und Haloide bleibt nur ein analytisches Verfahren der letzten Art übrig, um deren Löslichkeit zu bestimmen, indem ihre Lösungen Veränderungen oder Zersetzungen er-


Salpetersaures Natron
Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq Krystallw.
Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq Krystallw.
Salpetersaures Kali
Schwefelsaures Zinkoxyd
Chlorbaryum mit 2 Aeq Krystallw.
Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq Krystallw.
Schwefelsaure Magnesia
Salpetersaures Kali
Chlorbaryum wasserfrei
Schwefelsaure Thonerde
Chlorkalium
Chlornatrium
Schwefelsaures Kupferoxyd
Schwefelsaures Natron wasserfrei
Salpetersaures Natron
Schwefelsaures Natron wasserfrei
Ammoniakalaun
Salpetersaurer Baryt
Kalialaun
Chlorsaures Kali
Schwefelsaures Kali
Quecksilberchlorid
Borax
Salpetersaures Kali
Schwefelsaures Natron mit 10 Aeq Krystallw.

leiden, bevor sie zur Trockne gebracht werden können, wie z. B. das Chlormagnesium.

§ 367. Gesetzt man habe nun die Löslichkeit eines Salzes in Wasser für alle Temperaturen bestimmt, von den niedrigsten an bis zu der, wobei die Lösung unter gewöhnlichem Luftdruck siedet, so wird man die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Temperatur graphisch durch Curven darstellen können, indem man die Temperaturen auf die Abscissenlinie zählt und als correspondirende Ordinaten Längen aufträgt, welche den Salzmengen proportional sind, die von einer und derselben Menge von Wasser aufgelöst werden. Selbst wenn man nur eine gewisse Anzahl (8—10) von direkten Löslichkeitsbestimmungen für passende Temperaturintervalle gemacht hat, so läßt sich eine solche Curve mit genügender Genauigkeit construiren, aus der man dann die Löslichkeit eines Salzes bei allen Temperaturen leicht ersehen kann.

Die hier beigefügte Tafel zeigt die Löslichkeitscurven vieler Salze; mit Ausnahme der einen Curve des wasserhaltigen Chlorbaryum und der einen Curve für das wasserhaltige schwefelsaure Natron, beziehen sich alle auf wasserfreie Salze. Die horizontale Linie AX ist in 120 gleiche Theile getheilt, von denen ein jeder einem Grade des hunderttheiligen Thermometers entspricht, wo also die Temperatur des schmelzenden Eises dem Nullpunkte der Theilung entspricht. Auf der Verticallinie AY sind 100 gleiche Theile abgetragen, die aber nicht nothwendig den Theilen der horizontalen Linie AX gleich sein müssen.

Wir wollen annehmen, es sollte die Curve der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons in Wasser construirt werden aus folgenden Ergebnissen der direkten Versuche:

Temperatur.	Wasserfreies in 100 Th. Wasser gelöstes Salz.	Krystallisirtes in 100 Th. Wasser gelöstes Salz.
0°,00	5,02	12,17
11,67	10,12	26,38
13,30	11,74	31,33
17,91	16,73	48,28
25,05	28,11	99,48
28,76	37,35	161,53

Temperatur.	Wasserfreies in 100 Th. Wasser gelöstes Salz.	Krystallisirtes in 100 Th. Wasser gelöstes Salz.
30,75	43,05	215,77
31,84	47,37	270,22
32,73	50,65	322,12
33,88	50,04	312,11
40,15	48,78	291,44
45,04	47,81	276,91
50,40	46,82	262,35
59,79	45,42	244,30
70,61	44,35	229,70
84,42	42,96	217,30
103,17	42,65	210,20

Wir zählen nun die in der ersten Colonne aufgeführten Temperaturen auf der Abscissenlinie und nehmen auf den correspondirenden Ordinaten eine Anzahl von Theilen, die derjenigen gleich ist, welche die Zahl der in 100 Gramm Wasser gelösten Gramme Salz angiebt. Diese letzteren Zahlen finden sich in der zweiten Colonne der vorstehenden Tabelle für die Löslichkeit des wasserfreien Salzes und in der dritten die für das krystallisirte wasserhaltige Salz $(NaO + SO^3) + 10HO$.

Die Zahlen der zweiten Colonne sind die direkten Ergebnisse des Versuches. Aus diesen werden die der dritten Colonne auf folgende Weise gefunden:

Das Aequivalent des wasserfreien schwefelsauren Natrons ist 887,2.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes ist:

1	Aeq. wasserfreies schwefelsaures Natron . .	887,2
10	„ Krystallwasser	1125,0
1	„ krystallis. schwefelsaures Natron . . .	2012,2.

Wir wollen annehmen, daß 100 Gr. Wasser bei der Temperatur T p Gramme wasserfreies Salz lösen. Es entsprechen dann diese p Gramme des wasserfreien Salzes p. $\frac{2012,2}{887,2}$ Gr. des krystallisirten Salzes, zu dessen Bildung p. $\frac{1125,0}{887,2}$ Gramm vom

wasserfreien Salze aufgenommen werden als Krystallwasser. Man kann also sagen, daß sich $p \cdot \frac{2012,2}{887,2}$ Gr. krystallisirtes schwefelsaures Natron in $100 - p \cdot \frac{1125,0}{887,2}$ Gr. Wasser gelöst haben. Die in 100 Gr. Wasser lösliche Menge von krystallisirtem Salz findet sich also aus folgender Proportion:

$$100 - p \cdot \frac{1125,0}{887,2} : p \cdot \frac{2012,2}{887,2} = 100 : x,$$

$$\text{wonach } x = 100\,p \cdot \frac{2012,2}{887,2} \cdot \frac{1}{100 - p \cdot \frac{1125,0}{887,2}}$$

§ 368. Auf unserer Tafel läßt sich nun die Löslichkeits-Curve für das schwefelsaure Natron zwischen den Temperaturen von 0° bis 25° auf die gewöhnliche Weise construiren, sie ist innerhalb dieser Temperaturgrenzen im Schenkel BC gegeben. Da aber 100 Gr. Wasser bei Temperaturen über 25° mehr als 100 Gr. krystallisirtes Salz lösen, und folglich die Ordinaten größer als 100 werden, so können sie nicht mehr auf die gewöhnliche Weise auf unserer Tafel aufgetragen werden. Denkt man sich nun aber eine zweite Tafel ganz gleich der ersten an diese oben angesetzt, so hätte man statt 100 dann 200 Theile der vertikalen Ordinatenlinie; man könnte auf dieser zweiten Tafel dann die Curve fortsetzen, bis bei den Temperaturen über 30° die gelöste Menge des Salzes auch 200 überschreitet, wo dann die Curve auf einer dritten Tafel, und so fort, weitergeführt werden müßte. Man kann sich nun denken, daß die zweite, dritte und vierte Tafel, nachdem sie so einander an die erste oben angesetzt waren, auf diese übertragen sind. Der Abschnitt der Curve, wo die Ordinaten zwischen 100 und 200 liegen, erhält dann die Richtung DE; der Abschnitt derselben, welcher die Ordinaten zwischen 200 und 300 umfaßt, kommt in die Richtung FG, und der die Ordinaten über 300 enthaltende Curventheil erhält dann die Lage HIK; derjenige Abschnitt endlich, dessen Ordinaten von neuem zwischen 300 und 200 fallen und der die Temperaturen von 36° bis 110° umfaßt, erhält die Richtung LM. Will man also die

wahren Ordinaten des Abschnittes **DE** haben, so muß man zu den auf der Tafel abgelesenen 100 hinzufügen, ebenso den auf den Abschnitten **FG** und **LM** abgelesenen 200, und denen des Stückes **HIK** 300. Dieselbe Art der Construction müßte für die Löslichkeitscurve anderer Salze angewandt werden, wenn ihre Löslichkeit bei einer gewissen Temperaturerhöhung 100 überschreitet, wie z. B. beim salpetersauren Kali.

§ 369. Die Löslichkeit einer bedeutenden Anzahl von Salzen nimmt fast in direktem Verhältnisse mit der Temperatur zu, so daß ihre Löslichkeitscurve kaum von einer geraden Linie abweicht. Manchmal ist diese Linie nur ganz schwach gegen die Abscissenlinie geneigt; so ist es beim Chlornatrium, dessen Löslichkeit durch Temperaturerhöhung nicht bedeutend zunimmt. Die geraden Linien, welche die Löslichkeit des schwefelsauren Kali, des Chlorkalium, des Chlorbaryum und der schwefelsauren Magnesia angeben, sind viel stärker gegen die Abscissenlinie geneigt. Die Löslichkeitscurven des salpetersauren Baryts, des chlorsauren Kali und des salpetersauren Kali richten ihre Convexität gegen die Abscissenare; die Curve des salpetersauren Kali erhebt sich mit wachsenden Abscissen sehr rasch.

Eine sehr merkwürdige Form zeigt die Löslichkeitscurve des schwefelsauren Natron: sie erhebt sich von 0° bis 33° sehr rasch, bei 33° kulminirt sie, erscheint hier scharf umgeknickt, und senkt sich nun gegen die Abscissenare, der sie immer ihre Convexität zuwendet. Der sonderbare Punkt, den diese Curve für die Abscisse von 33° darbietet, entspricht einer merkwürdigen Veränderung, welche in der Constitution dieses Salzes bei dieser Temperatur vorgeht. Läßt man nämlich schwefelsaures Natron durch Verdampfen aus einer Flüssigkeit krystallisiren, deren Temperatur man beständig unter 33° hält, so krystallisirt stets das wasserhaltige Salz ($NaO + SO^3) + 10HO$. Läßt man aber eine solche Lösung über 33° krystallisiren, so setzt sich stets wasserfreies Salz ab ($NaO + SO^3$). So fällt also die plötzliche Richtungsänderung in dieser Curve für die Abscisse von 33° mit einer Aenderung des Salzes zusammen, die es bei dieser Temperatur erfährt. Der erste Abschnitt der Curve, welcher die Abscissen von 0—33

enthält, wäre also auf das wasserhaltige krystallisirte Salz ($NaO + SO^3) + 10\,HO$ zu beziehen, der zweite Abschnitt von der Abscisse 33 bis zu der des Siedpunktes der gesättigten Lösung bezöge sich aber auf ein anderes Salz, nämlich das wasserfreie schwefelsaure Natron ($NaO + SO^3$).

§ 370. Die Kenntniß der relativen Löslichkeit verschiedener Salze bei verschiedenen Temperaturen bietet auch deshalb großes Interesse dar, weil sie uns in den Stand setzt vorauszusehen, in welcher Reihenfolge diese Salze bei einer gewissen Temperatur krystallisiren werden, wenn man ihre gemischte Lösung verdampft. Denken wir uns nur zwei Salze in einer Lösung gemengt, salpetersaures Kali und Chlornatrium. Diese beiden Salze haben bei 23°,6 gleich große Löslichkeit; dieser Abscisse entspricht der Durchschnittspunkt der beiden Curven. Unter 23°,6 wird die Löslichkeit des salpetersauren Kali geringer, als die des Chlornatrium, während über 23°,6 das salpetersaure Kali leichter löslich wird als Chlornatrium. Es ergiebt sich hieraus, daß aus einer Lösung, die Chlornatrium und salpetersaures Kali in gleichen Verhältnissen enthält, beim Verdampfen unter 23°,6 zuerst salpetersaures Kali, dagegen über 23°,6 zuerst Chlornatrium krystallisiren wird.

Oft veranlassen sogar die Umkehrungen, welche in der Reihenfolge der Löslichkeit verschiedener Salze durch die Temperaturänderungen hervorgebracht werden, doppelte Zersetzungen, wovon man technische Anwendung macht. Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia bieten ein merkwürdiges Beispiel dieser Art. Läßt man eine Lösung von Chlornatrium und von schwefelsaurer Magnesia bei einer Temperatur über 12° verdampfen, so krystallisirt zuerst Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia bleibt gelöst. Wenn dagegen die Verdunstung unter 7—8° stattfindet, oder noch besser, wenn man die bei 15° gesättigte Lösung auf 0° abkühlt, so setzt sich schwefelsaures Natron in Krystallen ab, und die Flüssigkeit enthält Chlormagnesium. Also hat eine doppelte Zersetzung in diesem letzteren Falle stattgefunden.

§ 371. Es muß hier indessen hervorgehoben werden, daß das bisher über die Löslichkeit der Salze gesagte sich nur auf ihre Löslichkeit in reinem Wasser bezieht, und daß diese Löslichkeit eine

ganz andere werden kann, wenn das Wasser schon andere Salz gelöst enthält. So kann eine Auflösung von salpetersaurem Kali, die bei einer gegebenen Temperatur bereits soviel aufgelöst hat, daß sie von jenem Salze nichts mehr aufzunehmen vermag, wiederum davon eine beträchtliche Menge aufnehmen, wenn man in der Auflösung zuvor eine gewisse Menge Chlornatrium auflöst. Demnach ist also die Löslichkeit des salpetersauren Kali in einer Auflösung von Chlornatrium bedeutender, als in reinem Wasser. Dagegen ist seine Löslichkeit in einer Auflösung von Chlorkalium geringer als die in reinem Wasser. Bei der Auflösung dieses Salzes in einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali wird ein Theil des letzteren in kleinen Krystallen gefällt.

Die Beobachtung hat ergeben; wenn zwei Salze mit verschiedenen Säuren und Basen sich wechselseitig zersetzen können, so kann die Anwesenheit eines dieser Salze die Auflöslichkeit des anderen befördern. Das findet statt, wenn man in eine Auflösung von Chlornatrium Salpeter bringt, indem sich dann salpetersaures Natron und Chlorkalium bilden, die, wenigstens bei Temperaturen über 25°, leichter löslich sind als Chlornatrium und salpetersaures Kali. Enthalten aber beide Salze dieselbe Base oder dieselbe Säure, so kann keine doppelte Zersetzung unter ihnen statt finden, und in diesem Falle vermindert die Auflösung des einen Salzes im Wasser die Auflöslichkeit des anderen. Deshalb löst eine Auflösung von Chlorkalium weniger salpetersaures Kali auf als reines Wasser. Eine Ausnahme findet jedoch in dem Falle statt, wo die beiden Salze sich verbinden, und ein Doppelsalz bilden, was besondere Eigenschaften besitzt.

§ 372. Die Salzlösungen kommen erst bei höherer Temperatur zum Sieden als reines Wasser; je mehr Salz sie enthalten, um so höher liegt der Siedepunkt der Lösung. Bei der Bestimmung dieses letzteren muß die Kugel des Thermometers in die siedende Flüssigkeit eintauchen, weil der gebildete Dampf in einem nur etwas bedeutenden Abstande von der Flüssigkeit stets nur eine Temperatur von wenig mehr als 100° angiebt.

Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte einer Anzahl gesättigter Salzlösungen.

Namen der Salze.	Die Salzmenge auf 100 Theile Wasser.	Siedepunkt.
Chlorsaures Kali.....	61,5	104,2
Chlorbaryum	60,1	104,4
Kohlensaures Natron ...	48,5	104,6
Chlorkalium	49,4	108,3
Chlornatrium	41,2	108,4
Chlorammonium	88,9	114,2
Salpetersaures Kali	335,1	115,9
Chlorstrontium	117,5	117,8
Salpetersaures Natron ..	224,8	121,0
Kohlensaures Kali	205,0	135,0
Salpetersaurer Kalk	362,0	151,0
Chlorcalcium	325,0	179,5

§ 373. Wenn Salze, oder auch allgemeiner, wenn Körper irgend welcher Art sich in Wasser lösen, so tritt dabei bald ein Steigen, bald ein Sinken der Temperatur ein. Eine Substanz, die bei einer niedrigen Temperatur aus einer wässrigen Lösung krystallisirt ist, und also die ganze Menge von Wasser enthält, welche sie bei dieser Temperatur aufnehmen kann, erzeugt bei ihrem Wiederauflösen in Wasser bei eben dieser Temperatur oder bei höheren Temperaturen, Kälte. Diese Kälteerzeugung kommt von einer Wärmeabsorption her, die durch die Zertheilung des Salzes veranlaßt wird, wenn es bei seiner Auflösung in Wasser aus dem festen Zustande in den flüssigen übergeht. Die so gebundene Wärme läßt sich als eine Art latenter Schmelzwärme des Salzes ansehn; sie ist aber sehr verschieden von der eigentlich sogenannten Schmelzwärme, die bei feurig flüssigen Substanzen in Betracht kommt. Wir wollen sie deshalb als latente Auflösungswärme des Salzes bezeichnen.

Das bei niedriger Temperatur krystallisirte und nach der Formel $NaO + SO^3 + 10HO$ zusammengesetzte Salz, erzeugt bei seiner Auflösung in Wasser Kälte; ebenso das krystallisirte Chlorcalcium $CaCl + 6HO$. Die Salze, welche in der Kälte ohne Krystallwasser krystallisiren, wie Chlorkalium und Chlornatrium, veran-

lassen bei ihrer Auflösung in Wasser ebenfalls eine Temperaturerniedrigung.

Die Menge der Wärme, welche gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper absorbiren bei ihrer Lösung in Wasser, ist oft sehr verschieden, selbst bei Körpern, die im Ganzen in ihren Eigenschaften große Analogie darbieten. So sinkt das Thermometer, bei der Lösung von 50 Gramm Kochsalz in 200 Cubikcentimeter Wasser, um 1°,9; dagegen bei der Auflösung von 50 Gr. Chlorkalium in derselben Menge Wasser um 11°,4.

Die wasserfreien Salze, welche aus einer wässrigen Lösung mit Krystallwasser auskrystallisiren, lösen sich in Wasser meistens unter Erwärmung auf. Diese letztere wird bei der Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Natron und des wasserfreien Chlorcalcium in Wasser sehr merklich. Es kommen dann hier zwei verschiedene Wirkungen in Betracht: 1) eine Wärmeentwickelung in Folge der Verbindung des wasserfreien Körpers mit Wasser; 2) eine Wärmeabsorption in Folge der Auflösung des wasserhaltigen Körpers in Wasser. Je nachdem nun die eine oder die andere Wirkung die überwiegende ist, wird bei der Auflösung eines Körpers Wärme entweder entwickelt oder gebunden werden.

§ 374. Diejenigen Substanzen, die bei ihrer Auflösung in Wasser eine bedeutende Wärmeabsorption veranlassen, wendet man zu den Kältemischungen an. Wenn man in 3 Th. Wasser von 10° einen Theil Chlorkalium auflöst, so nimmt die erhaltene Lösung eine Temperatur von — 1°,4 an; wendet man zur Lösung aber Wasser von 0° an, so sinkt die Temperatur der Lösung auf — 11°,4.

Die Abkühlung wird oft noch bedeutender und schneller, wenn man das Salz, statt in reinem Wasser, in einer Säure löst. So erhält man durch Auflösen des krystallisirten schwefelsauren Natron in verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine Erkältung von 25 bis 30°. Man hat auf dieses Verhalten ein Verfahren gegründet, um in jeder Jahreszeit Eis zu bereiten. Der hiezu angewandte Apparat ist in den Figuren 299 und 300 dargestellt.

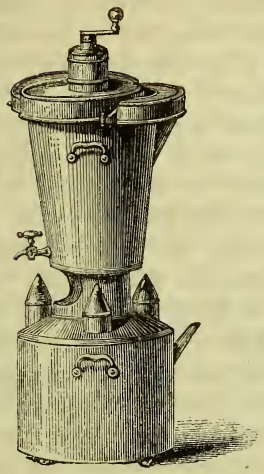


Fig. 299.

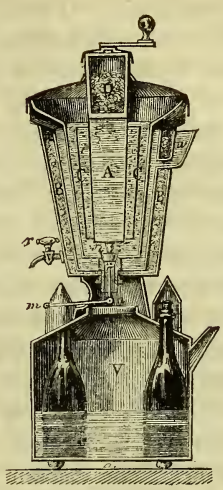


Fig. 300.

Er besteht aus dem hohlen Cylinder C, der zur Aufnahme der Kältemischung dient und selbst von dem cylindrischen Mantel I umgeben ist, der zur Aufnahme des Wassers bestimmt ist, welches dann hier durch die erkältende Wirkung der inneren Kältemischung in einen hohlen Eiscylinder verwandelt wird. In die Kältemischung selbst taucht ein anderes cylindrisches, am unteren Ende geschlossenes Gefäß A, welches man mittelst einer Handhabe drehen kan, wobei es vermittelst passender äußerer Vorsprünge die Kältemischung umrührt und stets neue Theile derselben mit dem inneren und äußeren Behälter in Berührung bringt. Wenn man dies Gefäß A mit Wasser füllt, so gefriert dies Wasser ebensowohl, wie das äußere umgebende Wasser. Um die Erwärmung durch die umgebende Luft zu vermeiden, umgiebt man den Behälter I mit der Hülle B, die aus einem schlechten Wärmeleiter, wie z. B. aus Baumwolle oder Werg, gebildet wird. Mit einem solchen Stoffe füllt man auch den Deckel D, welcher den inneren Cylinder A verschließt. Um aus dem Apparate die möglichst kräftige Leistung zu ziehen, darf man die ganze Kältemischung nicht auf einmal wirken lassen, sondern allmählig. Zuerst bringt

man in den Behälter C 1500 Gramm schwefelsaures Natron und 1200 Gr. Chlorwasserstoffsäure; die Temperatur des zum Gefrieren bestimmten Wassers sinkt in 5—6 Minuten von +25° auf 0°. Wenn diese Mischung flüssig geworden ist, so läßt man sie den unteren Behälter V abfließen, indem man den Stöpsel s mittelst des Hebelarms m n öffnet. Darauf bringt man eine neue Portion der Kältemischung, gleich der ersten, in den Behälter C; nach 15 Minuten läßt man sie, wie die erste Portion, in den Behälter V ausfließen. Auf dieselbe Weise läßt man eine dritte und vierte Portion der Kältemischung, jede 15 Minuten lang, wirken. So verbraucht man im Ganzen 6 Kilogr. schwefelsaures Natron und etwa 5 Kilogr. Chlorwasserstoffsäure; im Verlauf einer Stunde erhält man 5 — 6 Kilogr. Eis. Die sehr kalte in V aufgesammelte Flüssigkeit, kann zur Abkühlung der Getränke benutzt werden.

Mehrere in Wasser lösliche Salze bringen das Eis, wenn sie damit in Berührung kommen, rasch zum Schmelzen und lösen sich dann in dem gebildeten Wasser auf. Dabei wird eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorgebracht, theils durch die latente Auflösungswärme des Salzes, theils durch die latente Schmelzwärme des Eises. In einer Mischung von zerstoßenem Eis und gepulvertem Kochsalz sinkt die Temperatur bis auf — 14°; mischt man feingepulvertes krystallisirtes Chlorcalcium mit Schnee oder gepulvertem Eis, so sinkt die Temperatur bis auf — 45°.

Auch durch Mischung von Eis mit einer concentrirten und kalten Lösung von Chlorcalcium kann man eine beträchtliche Kälte hervorbringen; das Eis schmilzt sehr rasch und die Temperatur kann bis auf — 30° sinken.

Ueber die Einwirkung der Säuren auf die Salze und die Haloide.

§ 375. Die Art der Einwirkung der verschiedenen Säuren auf die Salze und Haloide läßt sich nach gewissen allgemeinen Gesetzen, welche die Beobachtung bestätigt hat, vorhersehn; wir wollen dieselben jetzt auseinandersetzen.

Wenn die Säure eines Salzes mit der zugesetzten Säure identisch ist, so verbindet sich oft das Salz mit einer neuen Menge von Säure, und es bildet sich ein Salz mit einem Ueberschusse von Säure. Setzt man dem schwefelsauren Kali, $KO+SO^3$, Schwefelsäure hinzu, so bildet sich zweifach schwefelsaures Kali ($KO+2SO^3$). Eben so bildet sich aus neutralem kohlensauren Kali, $KO+CO^2$, wenn man Kohlensäure in die Lösung dieses Salzes leitet, das zweifach kohlensaure Kali, $KO+2CO^2$.

Wenn die Basis des Salzes nicht mehr Säure aufnehmen kann, als sie bereits im Salze gebunden enthält, so löst sich das Salz oft in der zugesetzten Säure auf, vorzüglich wenn diese sehr verdünnt ist. So löst sich zwar das salpetersaure Kali in verdünnter Salpetersäure auf; nach dem Verdampfen krystallisirt indessen aus dieser Lösung salpetersaures Kali ganz unverändert aus.

§ 376. Ist die einwirkende freie Säure nicht dieselbe, wie die im Salze enthaltene, so wird in mehreren Fällen, die wir hier aufzählen wollen, Zersetzung erfolgen:

„Wenn das Salz in Wasser löslich ist und die freie Säure „mit der Basis im Salze eine unlösliche Verbindung bilden kann, „so wird eine Zersetzung statt finden."

Gießt man Schwefelsäure in eine Auflösung von salpetersaurem Baryt, so fällt sogleich schwefelsaurer Baryt nieder, und in der Lösung wird Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Wenn die Basis des Salzes mit der neuen Säure ein auflösliches Salz bildet und genug Wasser vorhanden ist, das eine oder das andere Salz in Lösung zu erhalten, so läßt sich meistens nicht entscheiden, ob sich ein neues Salz gebildet hat, oder ob sich das ursprüngliche Salz unverändert in der Flüssigkeit erhalten hat. Sobald aber das neu gebildete Salz schwerer löslich ist, als das ursprüngliche, so kann man es durch hinlängliches Abdampfen der Lösung erhalten; es scheidet sich dasselbe dann theilweise aus, indem nur noch weniger Wasser zurückgeblieben ist, als zur Lösung alles Salzes erfordert wird.

Gießt man Schwefelsäure in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Kali, so bemerkt man kein Zeichen von Zersetzung;

dampft man nun aber die Flüssigkeit zweckmäßig ab, so scheidet sich schwefelsaures Kali aus, weil dieses schwerer löslich ist, als salpetersaures Kali, vorzüglich in höheren Temperaturen. Die Salpetersäure kann dagegen, bei sehr niedriger Temperatur das schwefelsaure Kali zersetzen; denn bei 0° ist das salpetersaure Kali schwerer löslich als das schwefelsaure.

Aehnliche Zersetzungen finden statt zwischen den Sauerstoffsäuren und Salzen, so wie zwischen den Sauerstoffsäuren und den Haloiden; sie werden auch durch die größere oder die geringere Unlöslichkeit der Verbindungen bestimmt. Gießt man Chlorwasserstoffsäure in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, so wird Chlorsilber gefällt und die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure:

$$(AgO + SO^3) + HCl + nHO = AgCl + SO^3 + (n+1)HO.$$

Eben so wird Chlorblei in kleinen Krystallflittern abgeschieden, wenn man Chlorwasserstoffsäure zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyde hinzufügt. War aber die letztere Lösung sehr verdünnt, so war genug Wasser anwesend, um das gebildete Chlorblei gelöst zu erhalten und nichts läßt dann eine stattgefundene Zersetzung erkennen; erst nach hinlänglichem Abdampfen der Lösung scheidet sich Chlorblei aus.

§ 377. „Bisweilen wird die Zersetzung durch die Unlös-
„lichkeit der im Salze enthaltenen, und durch Zusatz einer ande-
„ren Säure abgeschiedenen Säure veranlaßt." Wenn man einer gesättigten Lösung von borsaurem Natron Schwefelsäure oder Salpetersäure zusetzt, so bildet sich schwefelsaures oder salpetersaures Natron und die Borsäure wird in kleinen krystallinischen Blättchen gefällt. Wenn aber die Lösung mit so viel Wasser verdünnt ist, daß sich in diesem die abgeschiedene freie Borsäure gelöst halten kann, so giebt sich die statt findende Zersetzung nicht unmittelbar zu erkennen durch auffallende Merkmale; in diesem Falle läßt sich indessen auch in einer verdünnten Lösung die erfolgte Zersetzung leicht nachweisen. Die Borsäure färbt, wie früher angegeben ist, Lakmustinktur nach der Art schwacher Säuren nur weinroth, während Schwefelsäure oder Salpetersäure, als

ſtarke Säuren, jene Tinktur hellroth, wie Zwiebelhaut, färben. Wenn alſo die erſten Tropfen von Schwefelſäure oder Salpeterſäure das in der Löſung enthaltene borſaure Natron nicht zerſetzen, ſondern frei in derſelben bleiben, ſo müſſen ſie die Lakmustinktur ſogleich hell zwiebelroth färben. Wird dagegen von dieſen Säuren eine entſprechende Menge von borſaurem Natron zerſetzt, ſo kann die Tinktur durch die abgeſchiedene Borſäure nur weinroth gefärbt werden. Man bemerkt nun deutlich, daß beim anfänglichen Zuſatze von Schwefelſäure die weinrothe Farbe der Lakmustinktur ſich erhält, bis alles Natron in ſchwefelſaures Natron verwandelt iſt; ſetzt man dann aber nur noch einen Tropfen Schwefelſäure mehr hinzu, ſo tritt augenblicklich, ſtatt der weinrothen, die zwiebelrothe Farbe hervor. Hier iſt alſo nicht die Unlöslichkeit der abgeſchiedenen Säure der Grund der Zerſetzung, ſondern der Umſtand, daß Schwefel- oder Salpeterſäure kräftigere Säuren ſind, als die Borſäure.

§ 370. „Stets läßt ſich ein Salz durch eine Säure zerſetzen, „die minder flüchtig iſt, als die Säure des Salzes."

Die Kohlenſäure iſt bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und in Waſſer wenig löslich; die waſſerhaltige Salpeterſäure ſiedet dagegen erſt bei einer Temperatur über 100°. Deshalb treibt die Salpeterſäure, ſelbſt in der Kälte mit Leichtigkeit die Kohlenſäure aus allen ihren Salzen aus. Eine ganz ähnliche Zerſetzung der kohlenſauren Salze wird von den Waſſerſtoffſäuren bewirkt, z. B. durch die Chlorwaſſerſtoffſäure; dieſe iſt zwar bei gewöhnlicher Temperatur auch gasförmig, aber ſehr leicht löslich in Waſſer und ihre Löſung in Waſſer ſiedet erſt über 100°, weshalb ſie auch die Kohlenſäure austreiben muß.

Die wäßrige Salpeterſäure ſiedet ſchon bei wenigen Graden über 100°, während die concentrirte Schwefelſäure erſt bei 325° ſiedet. Mit Hülfe der Wärme wird alſo durch Schwefelſäure die Salpeterſäure leicht aus allen ihren Verbindungen ausgetrieben werden.

Schwefelſäure und Phosphorſäure ſind beide kräftige Säuren. Da aber die Phosphorſäure noch weniger flüchtig iſt, als die concentrirte Schwefelſäure, ſo wird dieſe letztere mit Hülfe

der Wärme leicht durch Phosphorsäure aus ihren Salzen ausgetrieben.

Wir sahen vorher, daß Schwefelsäure in der Kälte die borsauren Salze zersetzt. Da nun aber Borsäure viel feuerbeständiger ist, als Schwefelsäure, so zersetzt sie bei hoher Temperatur alle schwefelsauren Salze.

Die Kieselsäure verhält sich in Lösungen ebenfalls wie eine sehr schwache Säure, denn die auflöslichen kieselsauren Salze der Alkalien werden schon von den schwächsten Säuren, selbst von Kohlensäure, zersetzt. Auf trockenem Wege bei hoher Temperatur treibt dagegen die Kieselsäure alle anderen Säuren aus.

Die Zersetzungen, welche die verschiedenen Säuren auf ein Salz ausüben, hängen von der Beschaffenheit des Lösungsmittels ab, in dem das Salz aufgelöst ist; denn die Löslichkeitsverhältnisse können ganz umgekehrt werden, wenn man statt des einen Lösungsmittels ein anderes wählt. Schüttet man Essigsäure in eine Auflösung von kohlensaurem Kali, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen. Diese Zersetzung kann zwei Gründen zugeschrieben werden: die Essigsäure ist eine stärkere Säure als die Kohlensäure, und die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und nur wenig in Wasser löslich. Löst man nun aber essigsaures Kali in Alkohol, so wird es durch Kohlensäure zersetzt, weil das kohlensaure Kali in starkem Alkohol unauflöslich ist und also abgeschieden wird. Hier ist also die Unlöslichkeit des entstehenden Salzes der Grund der Zersetzung.

Die Concentration der Säure und die Temperatur üben auf den Gang der Zersetzungen einen großen Einfluß. Versetzt man eine verdünnte Lösung von Antimonchlorür mit einer Auflösung von Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff), so entsteht ein Niederschlag von Schwefelantimon. Erhitzt man dagegen Schwefelantimon mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Antimonchlorür und es entwickelt sich Wasserstoffsulfid.

§ 379. „Wenn die Säure des Salzes, wie die zugesetzte „freie Säure, beide gasförmig und in Wasser nur wenig löslich „sind, und fast gleich starke Verwandtschaften zu den Basen ha„ben, so treibt diejenige Säure, die in überwiegender Menge

„zugegen ist, die andere aus.“ So lassen sich die alkalischen Schwefelmetalle, wenn man durch ihre Lösungen längere Zeit einen Gasstrom von Kohlensäure hindurchleitet unter Entwickelung von Wasserstoffsulfid vollständig in kohlensaure Alkalien verwandeln. Umgekehrt werden die Lösungen dieser letzteren durch einen hinlänglich dauernden Strom von Wasserstoffsulfid vollständig in alkalische Schwefelmetalle verwandelt.

Wasserdampf treibt bei höherer Temperatur die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus, wenn man diese in einem Platinrohr in einem Strome von Wasserdampf erhitzt und es bilden sich die Hydrate der Alkalien. Erhitzt man dann unter denselben Verhältnissen diese Hydrate in einem Strome von Kohlensäuregas, so entweicht das Hydratwasser wieder und es entstehen kohlensaure Alkalien.

Hier zeigt sich also ein Einfluß der Masse, analog dem bereits oben (§ 322) hervorgehobenen.

Wirkung der Basen auf die Salze und die Haloide.

§ 380. Bringt man ein Salz mit einer neuen Menge derjenigen Basis in Berührung, die es schon enthält, so tritt dann oftmals keine weitere Wirkung ein; dies findet stets dann statt, wenn die Säure des Salzes mit der Basis kein basischeres Salz bilden kann, als das anfängliche. Setzt man einer Auflösung von schwefelsaurem Kali freies Kali hinzu und dampft darauf die Flüssigkeit ab, so krystallisirt wiederum schwefelsaures Kali aus. Versetzt man dagegen eine Lösung von zweifach schwefelsaurem Kali mit Kali, so erhält man beim Abdampfen Krystalle von einfach schwefelsaurem Kali. In einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyde löst sich eine neue Quantität von Bleioxyd und es bildet sich basisch essigsaures Bleioxyd.

Wenn die Basis, die man zusetzt, von der des Salzes verschieden ist, so erfolgt in vielen Fällen eine Zersetzung des ursprünglichen Salzes und Bildung eines neuen Salzes. Die Zersetzung hängt hier von ähnlichen Umständen ab, wie die der Salze durch Säuren.

§ 381. „Meistens werden auflösliche Salze zersetzt, wenn „die einwirkende Basis mit der Säure ein unlösliches Salz bil„den kann." Auf Zusatz von Baryt zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kali fällt schwefelsaurer Baryt nieder, und Aetzkali bleibt in der Lösung. Ganz ähnlich wird kohlensaures Kali in einer verdünnten Lösung durch Baryt zersetzt, indem sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt und eine Auflösung von reinem Kali bildet. Der Grad der Concentration der Flüssigkeit übt indessen auf diese Zersetzungen einen großen Einfluß aus. Läßt man nämlich eine concentrirte Lösung von Aetzkali mit kohlensaurem Baryt sieden, so entzieht das Kali dem kohlensauren Baryt eine beträchtliche Menge von Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kali.

§ 382. „Oft wird die Zersetzung eines Salzes durch eine „zugesetzte lösliche Basis durch die Unlöslichkeit der Basis des „Salzes veranlaßt." So zersetzt Kali das salpetersaure Bleioxyd und Bleioxydhydrat wird gefällt. Eben so wirkt das Kali auf alle anderen Salze, die unauflösliche Metalloxyde als Basen enthalten. In diesem Falle ist jedoch die Zersetzung großentheils der überwiegenden Verwandtschaft des Kali zur Säure zuzuschreiben; denn das Kali ist eine viel mächtigere Base, als diese Metall-Oxyde.

§ 383. „Bisweilen wird ein Salz, was eine in Wasser „unlösliche Basis enthält, durch eine andere ebenfalls unlösliche „Base zersetzt." So zersetzt Silberoxyd das aufgelöste salpetersaure Kupferoxyd unter Fällung von Kupferoxydhydrat. Hier ist es nur die überwiegende Verwandtschaft des Silberoxydes zur Salpetersäure, wodurch die Zersetzung veranlaßt wird.

§ 384. „Wenn die Basis des Salzes flüchtig ist, so wird „sie durch feuerbeständigere Basen gewöhnlich ausgetrieben, vor„züglich unter Mitwirkung der Wärme." So treibt Kalk leicht das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. Dieselbe Zersetzung wird mit Hülfe der Wärme durch unlösliche Metalloxyde hervorgebracht, deren Salze dagegen in Auflösungen durch Ammoniak zersetzt werden. So wird beim Erwärmen von Salmiak mit Bleioxyd Ammoniak entwickelt und es bildet sich Chlorblei; ist dies

letztere aber in Wasser gelöst, so wird es von Ammoniak unter Fällung von Bleioxydhydrat zersetzt.

Wechselseitige Zersetzung der Salze und der Haloide.

§ 385. Wenn man zwei Salze zusammen mischt, so können sich mehrere verschiedene Fälle darbieten:

„Bisweilen verbinden sich beide Salze mit einander und bil„den ein Doppelsalz." Schwefelsaures Kali verbindet sich mit schwefelsaurer Thonerde und es bildet sich ein Doppelsalz, welches man Alaun nennt. Chlorkalium bildet mit Platinchlorid ein Doppelhaloid des Chlors mit Kalium und Platin.

In vielen Fällen ist aber keine gegenseitige Einwirkung zwischen den beiden gemischten Salzen wahrzunehmen, und man erhält dann beim Abdampfen der Lösung nur ein Gemenge der beiden Salze.

Oftmals findet aber auch eine wechselseitige Zersetzung beider Salze statt, die durch gewisse allgemeine Umstände bedingt wird. Diese Gesetze müssen wir nun näher entwickeln, weil sie uns gestatten zum Voraus die Zersetzungen zu bestimmen, welche zwischen zwei Salzen statt finden werden. Wir werden den Fall unterscheiden, wo man die beiden gemischten Salze bei Abwesenheit von Wasser erhitzt, also den trocknen Weg, und den Fall, wo man beide Salze bei Gegenwart von Wasser, also auf nassem Wege, auf einander wirken läßt.

Gegenseitige Zersetzung der Salze auf trocknem Wege.

§ 386. Erhitzt man zwei Salze von gleicher Säure, aber von verschiedenen Basen, so verbinden sich manchmal beide Salze nach bestimmten Verhältnissen mit einander zu Doppelsalzen, die dann beim Erkalten krystallisiren. Auf solche Art erhält man zahlreiche kieselsaure Doppelsalze, die sich durch ihre schöne Krystallisation als bestimmte feste Verbindungen zu erkennen geben. Auch einige Doppelchlorüre und mehrere andere Doppelsalze können auf jenem Wege erhalten werden; oft zerfällt dann aber das ge-

bildete Doppelsalz, sobald es mit Wasser behandelt wird, in die beiden ursprünglichen Salze, die nun beim Abdampfen der Lösung für sich krystallisiren.

§ 387. „Wenn man zwei Salze aus verschiedenen Säuren „und Basen mit einander erhitzt und wenn durch wechselseitigen „Austausch der Säuren oder der Basen ein neues Salz entstehen „kann, was flüchtiger ist, als die beiden ersten anfänglichen Salze, „so wird hierdurch gewöhnlich die Bildung dieses letzteren ver„anlaßt."

Beim Erhitzen von Chlorammonium mit kohlensaurem Kalk bildet sich Chlorcalcium und kohlensaures Ammoniak, welches letztere viel leichter flüchtig ist, als die beiden anfangs gemischten Salze. Aus demselben Grunde liefert schwefelsaures Ammoniak beim Erhitzen mit Chlorcalcium ein Sublimat von Chlorammonium und einen Rückstand von schwefelsaurem Kalk. Bei solcher Behandlung auf trocknem Wege treten bisweilen gerade die umgekehrten Zersetzungen ein, wie bei der Behandlung auf nassem Wege. Wie wir aber sehen, bildet sich z. B. beim Erhitzen eines Gemenges von Chlorammonium mit kohlensaurem Kalk kohlensaures Ammoniak und Chlorcalcium; mischt man nun aber die wäßrigen Lösungen beider Salze zusammen, so wird wieder kohlensaurer Kalk gebildet und gefällt, während das gleichzeitig entstandene Chlorcalcium gelöst bleibt. Jene Umsetzung auf trocknem Wege hat in der Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks, diese letztere auf nassem Wege, in der Unlöslichkeit des kohlensauren Kalks ihren Grund.

Gegenseitige Zersetzung der Salze auf nassem Wege.

§ 388. „Mischt man die Lösungen zweier Salze mit einan„der, welche nach wechselseitigem Austausch ihrer Säuren oder „Basen ein unlösliches Salz bilden können, so findet diese Um„setzung immer statt, und das unlösliche Salz wird gefällt."

Gießt man eine Auflösung von schwefelsaurem Natron in eine Lösung von salpetersaurem Baryt, so wird schwefelsaurer Baryt gefällt und salpetersaures Natron bleibt in der Lösung:

$(NaO + SO^3) + (BaO + NO^5) = (BaO + SO^3) + (NaO + NO^5)$.

Ebenso wird beim Vermischen der Lösungen von kohlensaurem Natron und von Chlorcalcium ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk und in der Lösung Chlornatrium gebildet:

$$CaCl + (NaO + CO^2) = (CaO + CO^2) + NaCl.$$

Damit eine Zersetzung zwischen zwei Salzen statt finden könne, ist nicht grade erforderlich, daß sich dabei ein in Wasser unlösliches Salz bildet, sondern sie kann schon erfolgen, wenn sich aus den beiden ursprünglichen Salzen durch wechselseitige Zersetzung ein Salz bilden kann, welches in Wasser schwieriger löslich ist als die beiden anfänglichen Salze, und zwar unter Umständen, deren Wirkung man beliebig regeln kann.

Mischt man z. B. eine Auflösung von Chlorkalium mit einer Lösung von salpetersaurem Natron und verdampft dann die Lösung bei niedriger Temperatur; so scheiden sich die beiden ursprünglichen Salze mit einander gemengt wieder aus. Zuerst krystallisirt Chlorkalium und salpetersaures Natron bleibt in der Lösung. Dampft man aber die Lösung in der Siedhitze ab, so tritt eine doppelte Zersetzung ein; es setzt sich zuerst Chlornatrium ab, weil diese Verbindung bei der Siedhitze die schwerlöslichste ist, die sich aus den anwesenden Säuren und Basen bilden kann, und das salpetersaure Kali bleibt gelöst; erst während des Erkaltens setzt sich dann auch dieses letztere in Krystallen ab.

§ 389. Dadurch daß man Lösungen bei verschiedenen Temperaturen krystallisiren läßt, kann man oft entgegengesetzte Zersetzungen bewirken. Wenn in einer Lösung Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, Natron und Magnesia zugleich enthalten sind und zwar in solchen Verhältnissen, daß die Säuren genau die Basen sättigen, so kann man dann annehmen, daß die Lösung enthält:

entweder: Chlornatrium
und schwefelsaure Magnesia,
oder Chlormagnesium
und schwefelsaures Natron,
oder Chlornatrium und Chlormagnesium
und schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia.

Es läßt sich nicht entscheiden, auf welche Weise Säuren und Basen in der Lösung mit einander verbunden sind. Verdampft man die Lösung bei einer Temperatur über 15°, so krystallisirt Chlornatrium, welches unter allen hier möglichen Verbindungen bei dieser Temperatnr am schwersten löslich ist. Es läßt sich auf diese Weise die größte Menge des Chlornatriums abscheiden; setzt man dann das Abdampfen noch weiter fort, so erhält man schwefelsaure Magnesia gemengt mit einer kleinen Menge von Chlornatrium.

Verdunstet man aber jene Lösung bei niedrigerer Temperatur, z. B. bei 0°, so ist unter allen Verbindungen, die aus den gegenwärtigen Säuren und Basen entstehen können, bei dieser Temperatur das schwefelsaure Natron das schwerlösliche Salz; folglich krystallisirt dieses aus der Lösung und Chlormagnesium bleibt in derselben zurück.

Es läßt sich also aus der nämlichen Lösung, je nachdem man sie in der Wärme oder in der Kälte verdampfen läßt, Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia, oder Chlormagnesium und schwefelsaures Natron erhalten, und man kann stets mit Hülfe unserer bei § 367 beigefügten Tabelle über die Löslichkeit der Salze zum voraus bestimmen, welche Salze bei einer gegebenen Temperatur sich bilden und in welcher Reihenfolge sie sich absetzen werden. Hieraus ersieht man leicht, von welcher Wichtigkeit die genaue Kenntniß der Löslichkeits-Curven der verschiedenen Salze sein würde; leider kennen wir dieselben bis jetzt nur für eine kleine Anzahl derselben.

Oft kann man die Abscheidung eines der Salze schon ohne Verdunstung der Flüssigkeit erlangen, indem man die Beschaffenheit des Lösungsmittels ändert. Mischt man z. B. Lösungen von essigsaurem Kali und von Chlorcalcium, so ist keine Zersetzung wahrzunehmen; setzt man nun aber eine hinreichende Menge von Alkohol hinzu, so scheidet sich Chlorkalium ab, und essigsaurer Kalk bleibt in der Lösung.

§ 390. Die Reihenfolge, in der sich die Salze aus einer Lösung abscheiden, welche verschiedene Säuren und Basen enthält, berechtigt uns zu keinem Schlusse über die Art, in der jene Säuren

und Basen, zu Salzen verbunden, in der Lösung enthalten sind. Denn diese Reihenfolge hängt nur von der relativ geringeren Löslichkeit der Salze bei den Temperaturen ab, denen man sie eben aussetzt, und man kann annehmen, daß sich das schwerlöslichere Salz erst im Augenblicke der Krystallisation bildet.

Es giebt indessen Fälle, wo man mit genügender Wahrscheinlichkeit über die Natur der Salze in einer Auflösung entscheiden kann; dies tritt ein, wenn z. B. eine Lösung zwei Säuren und zwei Basen enthält, wovon die eine Basis mit beiden Säuren farblose Salze bildet, während die andere Basis mit beiden Säuren gefärbte Salze und zwar von verschiedener Farbe bildet. Mischt man Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und von essigsaurem Natron, so giebt die braune Färbung der Flüssigkeit sogleich zu erkennen, daß in letzterer unmittelbar nach der Mischung essigsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Natron gebildet sein muß. Das schwefelsaure Eisenoxydul färbt nämlich die Lösung hellgrün, essigsaures Eisenoxydul färbt sie aber braun. Ferner ist ein Gasstrom von Wasserstoffsulfid auf eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ohne Wirkung, während hiedurch das essigsaure Eisenoxydul zersetzt wird unter Fällung von schwarzem Schwefeleisen. Nun entsteht derselbe Niederschlag, wenn man durch die gemischten Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und von essigsaurem Natron einen Strom von Wasserstoffsulfid leitet. Indessen ist dieser letzte Umstand nicht so entscheidend, als das erste Merkmal, was in der Färbung der Lösung gegeben ist; denn man könnte annehmen, daß die wechselseitige Zersetzung der beiden Salze erst unter der Mitwirkung des Wasserstoffsulfides statt findet und durch die Unlöslichkeit des Schwefeleisens herbeigeführt wird, was sich nur bilden kann, wenn eine gegenseitige Zersetzung der beiden ursprünglichen Salze statt findet, ohne diese aber nicht entstehen kann.

§ 391. Bisweilen erfolgt „die Zersetzung eines unlöslichen „Salzes durch langes Kochen desselben mit einem löslichen Salze." Dies findet stets dann statt, wenn die Basis des anfänglichen unlöslichen Salzes mit der Säure des löslichen Salzes ein unlösliches Salz bilden kann. So werden die unlöslichen schwefel-

sauren, phosphorsauren, arsenikſauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk, u. m. a., durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron zersetzt; dabei entsteht kohlensaurer Baryt, Strontian oder Kalk als unlöslicher Rückstand und in der Lösung ist, an das Kali oder Natron gebunden, die Säure des anfänglichen unlöslichen Salzes enthalten. Soll diese Zersetzung aber vollständig vor sich gehn, so muß man das kohlensaure Kali oder Natron in großem Ueberschusse anwenden. Auf trocknem Wege läßt sich diese Zersetzung leichter vollständig ausführen, und wir werden dies Verfahren später oft anwenden, um die Natur eines unlöslichen Salzes kennen zu lernen. Indem die Säure jenes Salzes sich mit einem Theile des Alkali verbindet und mit dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Alkali von Wasser gelöst wird, bleibt die Basis des unlöslichen Salzes als unlösliches kohlensaures Salz zurück; auf Zusatz einer Säure, die mit der Basis ein lösliches Salz bildet, z. B. Salpetersäure, erhält man dieselbe dann gelöst, unter Entweichen der Kohlensäure. Die Untersuchung dieser Lösung führt dann zur Erkenntniß der Basis.

Die unterscheidenden Merkmale, an denen man das elektronegative Element in den binären Metallverbindungen und den elektronegativen Bestandtheil oder die Säure eines Salzes erkennt.

§ 392 Wenn uns eine binäre Verbindung eines Metalls mit einem Metalloide oder ein Salz eines Metalloxydes gegeben ist, wie erkennen wir dann die Natur der binären Verbindung und die des Salzes? Man theilt die Lösung dieser wichtigen Aufgabe gewöhnlich in zwei Theile: 1° die Bestimmung des elektronegativen Bestandtheiles der binären Verbindung, oder die der Säure im Salze; 2° die Bestimmung des elektropositiven Bestandtheiles im Salze, oder der Basis im Salze.

Jetzt werden wir uns hier nur mit dem ersten Theile der Frage beschäftigen, nämlich mit der Bestimmung des elektronegativen Bestandtheiles; der zweite Theil, die Bestimmung des elektropositiven Bestandtheiles, wird mit seinen Einzelnheiten bei der speciellen Betrachtung der einzelnen Metalle abgehandelt werden.

Bestimmung des elektronegativen Elementes in den binären Verbindungen von Metallen mit Metalloiden.

Oxyde.

§ 393. Die Merkmale, wonach wir entscheiden, ob das mit dem Metalle verbundene Metalloid Sauerstoff und also der binär zusammengesetzte fragliche Körper ein Oxyd ist, beschränken sich oft auf die physikalischen Eigenschaften dieser Oxyde, welche wir bei der speciellen Betrachtung der einzelnen Metalle betrachten werden; oft erkennt man dieselben daran, daß sie sich in starken Säuren, wie z. B. in concentrirter Schwefelsäure ohne Entwicklung eines Gases oder saurer Dämpfe auflösen, ohne daß man in der erhaltenen Auflösung eine andere Säure erkennen könnte, als die angewandte.

Die meisten Metalloxyde lassen sich in der Hitze durch Wasserstoffgas reduciren, wobei dann das reine Metall zurückbleibt und nur Wasserdampf entwickelt wird. Hat man das hiezu angewandte Wasserstoffgas vorher getrocknet, so bietet diese Erscheinung von nicht sauren Wassertröpfchen, die sich hinter dem erhitzten Theile des Rohrs an den kälteren Stellen desselben verdichten, ein sicheres Merkmal dar, daß die behandelte Substanz wirklich ein Oxyd ist.

Gewisse Metalloxyde werden indessen nicht durch Wasserstoffgas reducirt; wie die Oxyde von Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, welche alle in Wasser mehr oder weniger löslich sind und auf geröthete Lakmustinktur eine kräftige alkalische Reaktion ausüben; sie theilen diese Eigenschaft nur mit den entsprechenden Schwefelmetallen, von

denen sie aber sehr leicht dadurch unterschieden werden können, daß sie nicht, wie diese Schwefelmetalle, beim Uebergießen mit Säuren Wasserstoffsulfid entwickeln, welches an seinem Geruche leicht zu erkennen ist.

Die Oxyde von Aluminium und von den andern Erdmetallen werden durch Wasserstoffgas nicht zersetzt: sie lösen sich in Wasser nicht auf, und üben deshalb auf Lakmustinktur gar keine Reaktion; sie lösen sich in Schwefelsäure ohne Entwickelung eines Gases oder saurer Dämpfe, ohne daß sich in der Auflösung eine andere Säure als Schwefelsäure auffinden ließe.

Schwefelmetalle oder Sulfurete.

§ 394. Der Schwefel bildet oft, wie der Sauerstoff, mit einem und demselben Metalle mehrere Verbindungen, wodurch dann die den Monoxyden, Bioxyden, Trioxyden u. s. w. entsprechenden Mono-, Bi-, Tri-sulfurete u. s. w. oder Einfach-, Zweifach-, Dreifach-Schwefelmetalle gebildet werden. Die Monosulfurete von Kalium, Natrium und Lithium sind die einzigen in Wasser löslichen, die Monosulfurete der übrigen Metalle sind in Wasser unlöslich oder doch äußerst schwerlöslich. Die Polysulfurete von Kalium, Natrium, Lithium, Baryum, Strontium und Calcium sind löslich.

Erhitzt man ein Monosulfuret mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so entwickelt sich Wasserstoffsulfid, leicht kenntlich an seinem Geruche; dabei wird kein Schwefel abgeschieden:

$$RS + SO^3 + HO = (RO + SO^3) + HS$$
oder $$RS + HCl = RCl + HS.$$

Polysulfurete entwickeln bei dieser Behandlung ebenfalls Wasserstoffsulfid, aber es scheidet sich dabei gleichzeitig Schwefel ab:

$$RS^2 + SO^3 + HO = (RO + SO^3) + HS + S$$
oder $$RS^2 + HCl = RCl + HS + S.$$

Mehrere Schwefelmetalle werden von wäßriger Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig angegriffen, selbst beim Sieden; sie werden

aber leicht von Salpetersäure und von Königswasser oxydirt; hiebei wird dann der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, deren Anwesenheit leicht erkannt wird durch die charakteristischen Eigenschaften der schwefelsauren Salze, wovon bald die Rede sein wird.

Werden die Schwefelmetalle mit einer Mischung von kohlensaurem und salpetersaurem Kali erhitzt, so erhält man schwefelsaure Alkalien, die sich in Wasser lösen und leicht erkennen lassen.

Die Monosulfurete der Metalle verhalten sich gegen deren Polysulfurete wie Basen und geben Schwefelsalze, mit deren Erkennung wir uns bald beschäftigen werden.

Selenmetalle oder Selenurete.

§ 395. Beim Erhitzen der Selenurete oder der Selenmetalle mit Chlorwasserstoff-Säure entwickelt sich Wasserstoffselenid oder Selenwasserstoffgas. Beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Königswasser geben sie in der Lösung selenige Säure, deren Anwesenheit leicht mittelst schwefliger Säure nachzuweisen ist, indem durch letztere aus der selenigen Säure das Selen in Form eines rothen Pulvers reducirt wird. Erhitzt man auf trocknem Wege ein Selenmetall mit einer Mischung von kohlensaurem und salpetersaurem Kali, so erhält man selensaures Kali. Läßt man die wäßrige Lösung dieses Salzes mit überschüssiger Salzsäure kochen, so wird dadurch die Selensäure zu seleniger Säure reducirt, woraus dann mittelst schwefliger Säure das Selen abgeschieden werden kann.

Phosphormetalle.

§ 396. Die Phosphormetalle der Alkalien und der Erden entwickeln in Berührung mit Wasser Phosphor-Wasserstoffgas; dies Gas läßt sich sogleich an seinem Geruche erkennen. Die übrigen Phosphormetalle geben beim Erhitzen mit Kalium, Phosphorkalium, worauf dann die Masse beim Befeuchten mit Wasser Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Arsenikmetalle.

§ 397. Die Arsenikmetalle besitzen Metallglanz. Durch Behandlung mit Salpetersäure oder Königswasser liefern sie arsenikfaure Salze, deren Kennzeichen wir weiter unten angeben werden. Beim Erhitzen mit salpetersaurem Kali geben sie lösliches arsenikfaures Kali.

Chlormetalle.

§ 398. Die Chlormetalle sind fast alle in Wasser löslich; Chlorsilber und Queckfilberchlorür sind die einzigen unlöslichen Chlormetalle.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln die Chlormetalle Chlorwasserstoffgas; erwärmt man sie aber mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, so entwickelt sich Chlorgas, was an seinem Geruche und anderen Eigenschaften leicht zu erkennen ist.

Die Lösungen der Chlormetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag von Chlorsilber, der sich durch Schütteln der Flüssigkeit zu dichten käsigen Flocken vereinigt und sich am Lichte zuerst violett und endlich schwarz färbt. Je intensiver das Licht ist, um so rascher geht diese Farbenveränderung vor sich. Dieser Niederschlag von Chlorsilber, der sich nicht in Säuren auflöst, wird von Ammoniak leicht gelöst.

Brommetalle.

§ 399. Erwärmt man ein Brommetall mit concentrirter Schwefelsäure, so wird gasförmige Bromwasserstoffsäure daraus entwickelt, deren farbloses Gas in diesen Fällen aber stets durch Brombampf braun gefärbt wird. Behandelt man aber ein Brommetall mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, so entwickelt sich nur Brom. Die Auflösungen der Brommetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen, schwach hellgelben, Niederschlag von Bromsilber, der sich in einem Ueberschusse von Salpetersäure nicht löst, aber leicht von Ammoniak aufgelöst wird. Am Lichte färbt er sich anfänglich nicht violett, sondern sogleich bräunlich und nachher dunkler.

Die aufgelösten Brommetalle werden durch Chlor zersetzt, das frei gewordene Brom färbt die Lösung dann braunroth.

Jodmetalle.

§ 400. Aus den Jodmetallen scheidet concentrirte Schwefelsäure sogleich einen beträchtlichen Absatz von Jod aus; erhitzt man das Gemenge, so entwickeln sich sehr intensiv violett gefärbte Dämpfe. Diese Zersetzung ist darin begründet, daß sich die Jodwasserstoffsäure mit concentrirter Schwefelsäure sehr leicht zersetzt, wobei Jod, schweflige Säure und Wasser gebildet werden.

$$KI + 2SO^3 + HO = (KO + SO^3) + SO^3 + HI$$
$$= (KO + SO^3) + SO^2 + HO + I.$$

Läßt man auf gelöste Jodmetalle Chlorgas einwirken, so werden jene unter Abscheidung von Jod in Chlormetalle verwandelt. Die geringsten Mengen von einem Jodmetall lassen sich noch erkennen durch die intensiv blaue Färbung, welche selbst durch höchst kleine Mengen von Jod dem Stärkekleister ertheilt wird. Man mischt eine gewisse Menge der zu prüfenden Lösung mit etwas Stärke, die zuvor in siedendem Wasser zu Kleister aufgequollen ist, und fügt dann ein paar Tropfen gutes Chlorwasser hinzu, um aus dem vorhandenen Jodmetalle das Jod abzuscheiden. Die Mischung färbt sich dann, wenn auch nur sehr wenig Jod vorhanden ist, stark blau. Da durch überschüssiges Chlor die Färbung wieder zerstört wird, indem sich unter Zersetzung von Wasser Chlorwasserstoffsäure und Jodsäure bildet, so hat man sich bei dieser Prüfung vor einem zu großen Zusatze von Chlorwasser wohl zu hüten.

Flourmetalle.

§ 401. Ein Fluormetall entwickelt, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, Dämpfe von Fluorwasserstoffsäure, welche letztere sich sogleich durch ihre Eigenschaft, das Glas anzugreifen, erkennen läßt. Setzt man dem Gemische Kieselsäure oder gepulvertes Glas hinzu und erwärmt hierauf, so entwickelt sich Fluorkieselgas, welches sich in Berührung mit Wasser

unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure zersetzt. Die Auflösungen der Fluormetalle geben mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Cyanmetalle.

§ 402. Cyanmetalle entwickeln, wenn sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, Cyanwasserstoffsäure, die an ihrem Geruche leicht zu erkennen ist. Die auflöslichen Cyanmetalle entwickeln diesen Geruch schon, wenn man in ihre Auflösungen Kohlensäure leitet; die alkalischen Cyanmetalle geben denselben schon deutlich zu erkennen, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt werden.

Die Auflösungen der Cyanmetalle geben mit Eisenoxydulsalzen einen weißen Niederschlag, der an der Luft rasch blau wird.

Bestimmung der Säuren in einem Sauerstoffsalze.

Salpetersaure Salze.

(Nitrate.)

§ 403. Fast alle salpetersauren Salze sind in Wasser löslich; nur einige basisch salpetersaure Salze sind unlöslich. Durch Erhitzen werden sie zersetzt unter Entwicklung von sehr sauerstoffreichen Produkten, welche die Verbrennung brennbarer Substanzen sehr befördern. In Folge dieser Eigenschaft verprasseln die salpetersauren Salze, wenn sie auf glühende Kohlen gestreut werden; wenn sie mit Kohlenpulver gemischt und erhitzt werden, so verpuffen manche von ihnen. Erhitzt man die salpetersauren Alkalien bei allmählig erhöhter Temperatur, so verwandeln sie sich zuerst unter Entwickelung von reinem Sauerstoffgas in salpetrigsaure Salze. Durch stärkere Erhitzung werden sie vollständig zersetzt unter Entwickelung von Stickgas und Sauerstoffgas. Die übrigen salpetersauren Salze entwickeln Sauerstoffgas und Stickoxydgas oder Sauerstoffgas und Untersalpetersäure. Die salpetersauren Salze mit löslicher Basis hinterlassen nach ihrer Zersetzung in der Hitze einen stark alkalischen Rückstand.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entwickeln die salpetersauren Salze Dämpfe von Salpetersäure. Bringt man in dies Gemenge etwas blankes metallisches Kupfer, so entwickelt sich Stickoxydgas, was man sogleich an den dunkelrothen Dämpfen erkennen kann, die es an der Luft bildet.

Sehr geringe Mengen von Salpetersäure kann man auf folgende Weise entdecken: man gießt eine kleine Menge der zu prüfenden Flüssigkeit in eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, die man mit etwas Schwefelsäure angesäuert hat; in diese steckt man dann ein blankes Eisenstäbchen. Enthält die Flüssigkeit Salpetersäure, so färbt sie sich nach einiger Zeit rosenroth oder braunroth. Unter Mitwirkung der Schwefelsäure zersetzt das metallische Eisen die Salpetersäure; es entwickelt sich dann Stickoxydgas, welches sich in der Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls mit rosenrother, braunrother oder schwarzbrauner Farbe, je nach der Menge der anwesenden Salpetersäure, auflöst (§ 114).

Salpetrigsaure Salze.

(Nitrite.)

§ 404. Die salpetrigsauren Salze zersetzen sich in der Hitze wie die salpetersauren Salze; sie schmelzen auf glühenden Kohlen, und verpuffen, wenn sie gemischt mit Kohlenpulver erhitzt werden. Mit Schwefelsäure erhitzt, entwickeln sie unmittelbar dunkelrothe Dämpfe; diese Reaktion genügt, um sie von den salpetersauren Salzen zu unterscheiden.

Chlorsaure Salze.

(Chlorate.)

§ 405. Die chlorsauren Salze werden in der Hitze alle zersetzt. Die chlorsauren Alkalien und alkalischen Erden entwickeln Sauerstoff unter Rücklassung eines neutralen Chlormetalles; während der Rückstand, welchen die entsprechenden salpetersauren Salze hinterlassen, stark alkalisch ist. Die chlorsauren Salze der andern Metalloxyde entwickeln beim Erhitzen ein Gemenge von Chlorgas

und Sauerstoffgas, und es bleibt ein Oxyd zurück oder ein Oxychlorür.

Die chlorsauren Salze befördern die Verbrennung sehr energisch; auf glühende Kohlen gestreut verprasseln sie sehr lebhaft und verpuffen sehr heftig, wenn sie mit leicht verbrennlichen Substanzen, wie Kohle, Schwefel oder Phosphor erhitzt werden.

Werden sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entwickeln sie ein gelbes Gas, chlorige Säure, was an seiner Farbe zu erkennen ist, wie auch an seinem eigenthümlichen Geruche und an seiner Eigenschaft schon bei wenig erhöhter Temperatur leicht mit Heftigkeit zu verpuffen.

Die Lösungen der chlorsauren Salze werden durch Silbersalze nicht gefällt, weil das chlorsaure Silberoxyd in Wasser löslich ist; der Rückstand aber, welchen die chlorsauren Alkalien und alkalischen Erden nach dem Glühen hinterlassen, giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Niederschläge von Chlor-Silber, welches man an seinen charakteristischen Eigenschaften (§ 398) erkennt.

Ueberchlorsaure Salze.

(Hyperchlorate.)

§ 406. Beim Erhitzen für sich oder mit verbrennlichen Substanzen verhalten sich die überchlorsauren Salze wie die chlorsauren Salze; von diesen letzteren unterscheiden sie sich aber leicht dadurch, daß sie in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure keine chlorige Säure entwickeln und sich also jene gelbe Färbung auch nicht zeigt, weil die Ueberchlorsäure nur einfach isolirt wird.

Das überchlorsaure Kali ist in Wasser sehr schwer löslich, weshalb bei nicht verdünnten Lösungen die überchlorsauren Salze in Kalisalzen einen körnig krystallinischen Niederschlag geben.

Unterchlorigsaure Salze.

(Hypochlorite.)

§ 407. Die unterchlorigsauren Salze besitzen den ganz eigenthümlichen und charakteristischen Geruch der unterchlorigen Säure.

Ihre Lösungen entfärben die Pflanzenfarben. Mit einer Säure behandelt entwickeln sie reichlich gasförmige unterchlorige Säure. Man hat bisher nur die Salze von Kali, Natron und Kalk untersucht. Diese Körper verhalten sich, wie kräftige Oxydationsmittel; sie verwandeln schweflige Säure unmittelbar in Schwefelsäure und die niedrigeren Metalloxyde in höhere Grade.

Bromsaure Salze.

(Bromate.)

§ 408. Durch Erhitzen werden die bromsauren Salze wie die chlorsauren Salze zersetzt. Die bromsauren Salze der Alkalien und der alkalischen Erden hinterlassen dabei als Rückstand ein neutrales Brommetall, welches sich durch die oben (§ 399) angegebenen Charaktere erkennen läßt. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird zuerst Bromsäure abgeschieden, die dann aber durch Einwirkung von Schwefelsäure in Sauerstoff und Brom zerfällt, wodurch das entwickelte Gas rothbraun gefärbt wird.

Jodsaure Salze.

(Jodate.)

§ 409. Die jodsauren Salze werden in der Hitze zerlegt; nur die jodsauren Alkalien hinterlassen dabei ein Jodmetall. Die jodsauren Salze der alkalischen Erden, wie die der übrigen Metalloxyde geben als Rückstand entweder Oxyjodüre oder Oxyde, unter Entwicklung reichlicher violetter Joddämpfe, gemengt mit Sauerstoffgas. Aus den concentrirten Lösungen der jodsauren Salze fällt Schwefelsäure die Jodsäure; bringt man zu einem solchen Gemische einen reducirenden Körper, wie z. B. schweflige Säure, so wird die Jodsäure zersetzt und Jod wird niedergeschlagen.

Ueberjodsaure Salze.

(Hyperjodate.)

§ 410. Die überjodsauren Salze verhalten sich beim Erhitzen ähnlich wie die jodsauren Salze. Sie unterscheiden sich von diesen letzteren durch die Schwerlöslichkeit des überjodsauren Natron,

selbst bei Ueberschuß an Alkali, und durch die Schwerlöslichkeit des überjodsauren Silberoxydes.

Schwefelsaure Salze.

(Sulfate.)

§ 411. Fast alle neutralen schwefelsauren Salze sind in Wasser löslich; nur die schwefelsauren Salze von Baryt, Strontian und Bleioxyd sind fast unlöslich, und das Kochsalz schwerlöslich. Die schwefelsauren Alkalien und alkalischen Erden, sowie das schwefelsaure Bleioxyd lassen sich durch die Wärme allein nicht zersetzen; die übrigen schwefelsauren Salze werden aber durch sie zersetzt und entwickeln meistens ein Gasgemisch von schwefliger Säure und von Sauerstoffgas. Einige schwefelsaure Salze zersetzen sich aber schon bei hinlänglich niedriger Temperatur, so daß die schweflige Säure mit dem Sauerstoff verbunden bleiben kann und also Schwefelsäure entwickelt wird (§ 138).

Alle schwefelsauren Salze werden, wenn sie zuvor mit Kohle gemengt sind, durch die Hitze zersetzt; die Zersetzungsprodukte sind indessen je nach der Natur der Basis und nach der Temperatur verschieden. Erhitzt man die schwefelsauren Alkalien mit Kohle gemengt bei rasch gesteigerter Temperatur, so geben sie ein Monosulfuret als Rückstand. Bei niedrigerer Temperatur geben sie ein Gemenge von Polysulfuret mit kohlensaurem Alkali. Die schwefelsauren alkalischen Erden verhalten sich mit Ausnahme der schwefelsauren Magnesia ganz ähnlich. Die schwefelsauren Salze der übrigen Metalloxyde geben nach dem Erhitzen mit Kohle als Rückstand entweder Schwefelmetalle, oder Oxyde, oder selbst Metall, wenn die Temperatur hoch genug war. Jedes schwefelsaure Salz giebt indessen, wenn es mit kohlensaurem Kali und Kohle gehörig geglüht wird, ein alkalisches Schwefelmetall, welches man dann leicht daran erkennen kann, daß es mit Säuren Wasserstoffsulfid entwickelt. Ganz ebenso müssen sich natürlich auch die Salze der anderen Sauerstoffsäuren des Schwefels verhalten, die wir demnächst von einander unterscheiden lernen werden.

Da die Schwefelsäure auf die schwefelsauren Salze keine zer-

setzende Wirkung ausübt, so sind dieselben hiedurch leicht von allen Salzen zu unterscheiden, welche bei solcher Behandlung saure Dämpfe entwickeln.

Die in Wasser löslichen schwefelsauren Salze geben mit den löslichen Barytsalzen einen weißen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, der sich in überschüssig zugesetzten Säuren nicht auflöst. Diese Reaktion ist höchst charakteristisch für die schwefelsauren Salze.

Schwefligsaure Salze.

(Sulfite.)

§ 412. Die schwefligsauren Alkalien und alkalischen Erden verwandeln sich, bei Abschluß der Luft erhitzt, in ein Gemenge von schwefelsaurem Salz und von Schwefelmetall:

$$4(KO+SO^2)=3(KO+SO^3)+KS.$$

Die übrigen schwefligsauren Metallsalze entwickeln schweflige Säure und es bleibt nur ein Oxyd zurück. Mit Kohle erhitzt liefern die schwefligsauren Salze die nämlichen Produkte wie die entsprechenden schwefelsauren Salze.

Schwefelsäure entwickelt aus den schwefligsauren Salzen gasförmige schweflige Säure, die an ihrem charakteristischen Geruche leicht zu erkennen ist; dabei wird kein Schwefel abgeschieden.

Siedende concentrirte Salpetersäure verwandelt die schwefligsauren Salze leicht in schwefelsaure; dieselbe Wirkung äußert Chlor auf dieselben, wenn es in ihre wäßrige Lösung geleitet wird. Auch durch Absorption des Sauerstoffs der Luft wird diese Umwandlung hervorgebracht.

Dithionsaure Salze.

(Hyposulfate oder Dithionate.)

§ 413. Die dithionsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Die Salze der Dithionsäure mit den Alkalien, den alkalischen Erden und mit Bleioxyd werden beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure und Rücklassung von schwefelsauren

Salzen zersetzt. Die übrigen dithionsauren Metalloxyde zerlegen sich noch weiter und es bleibt gewöhnlich nur Oxyd zurück.

Die dithionsauren Salze lassen bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Kälte keine sichtbare Zersetzung erkennen; erst beim Erhitzen entwickelt sich dabei schweflige Säure.

Barytsalze fällen die Lösungen der dithionsauren Salze nicht, weil der dithionsaure Baryt in Wasser löslich ist. Durch Salpetersäure oder durch Chlorwasser werden die dithionsauren Salze leicht in schwefelsaure verwandelt, deren Lösungen dann von Barytsalzen gefällt werden.

Dithionigsaure Salze.

(Hyposulfite oder Dithionite.)

§ 414. Fast alle dithionigsauren Salze sind auflöslich; nur die Salze von Silber und Blei sind fast unlöslich. Beim Erhitzen zerfallen die dithionigsauren Alkalien in schwefelsaure Salze und in Schwefelmetalle. Versetzt man die Lösung der dithionigsauren Salze mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, so wird gasförmige schweflige Säure entwickelt, wobei sich aber Schwefel absetzt; diese Zersetzung erfolgt manchmal nicht augenblicklich, sondern erst nach einiger Zeit, zumal wenn man die Flüssigkeit recht mäßig erwärmt.

Sehr concentrirte Salpetersäure, Chlorgas, sowie auch die Auflösungen von unterchlorigsauren Salzen führen allen Schwefel der dithionigen Säure in Schwefelsäure über.

Silbersalze geben in den Auflösungen der unterschwefligsauren Salze einen weißen Niederschlag, der sich rasch schwärzt, indem sich Schwefelsilber bildet.

$$(KO + S^2O^2) + (AgO + NO^5) = (KO + SO^3) + AgS + NO^5.$$

Die unterschwefligsauren Alkalien lösen Chlor-, Brom- und Jodsilber leicht in großer Menge auf.

Die meisten der eben für die dithionigsauren Salze angeführten Charaktere kommen ebensowohl den Salzen der Trithionsäure ($KO + S^3O^4$), der Tetrathionsäure ($KO + S^4O^3$) und der Pentathionsäure ($KO + S^5O^5$) zu. Aber die Salze dieser drei Säu-

ren sind bisher zu wenig studirt, als daß man zu ihrer Unterscheidung besondere Charaktere angeben könnte, so daß zur Entscheidung nur die Analyse übrig bleibt.

§ 416. Demnach geben alle von Sauerstoffsäuren des Schwefels gebildeten Salze, wenn sie mit kohlensaurem Alkali und Kohle gehörig erhitzt werden, Schwefelmetalle; die erhitzte Masse wird also beim Uebergießen mit Chlorwasserstoffsäure Wasserstoffsulfid entwickeln. Dies Verhalten unterscheidet die von Sauerstoffsäuren des Schwefels gebildeten Salze von allen anderen. Nur mit den Schwefelmetallen und mit den Schwefelsalzen könnte man sie hienach verwechseln, wenn nicht diese letzteren Verbindungen bei der Behandlung mit Säuren sogleich Wasserstoffsulfid entwickelten.

Die Salze der Sauerstoffsäuren des Schwefels unterscheiden sich von einander durch folgende Charaktere: bei der Behandlung mit Schwefelsäure zeigen

die schwefelsauren Salze keine Zersetzung;

die dithionsauren Salze in der Kälte anscheinend keine Zersetzung, aber in der Wärme Entwicklung von schwefliger Säure;

die schwefligsauren Salze schon in der Kälte direkt Entwickelung von schwefliger Säure, ohne Abscheidung von Schwefel;

die dithionigsauren, trithionsauren, tetrathionsauren und pentathionsauren Salze Entwickelung von schwefliger Säure und zugleich Abscheidung von Schwefel; letzte tritt oft erst nach dem Erwärmen ein.

Phosphorsaure Salze.

(Phosphate.)

§ 415. Nur die phosphorsauren Alkalien sind in Wasser löslich; alle anderen phosphorsauren Salze sind in Wasser unlöslich; sie werden aber in sauren Flüssigkeiten aufgelöst. Die in Wasser auflöslichen phosphorsauren Salze geben mit Barytsalzen einen weißen Niederschlag; jedoch löst sich dieser Niederschlag wieder auf, sobald man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure ansäuert.

Bei der Behandlung der phosphorsauren Salze mit concentrirter Schwefelsäure zeigt sich anscheinend keine Zersetzung; hiedurch unterscheiden sie sich von allen Salzen, aus welchen concentrirte Schwefelsäure saure Dämpfe entwickelt.

Alle phosphorsauren Salze geben, wenn sie bei hinlänglich hoher Temperatur mit Kohle und Borsäure oder Kieselsäure gemengt erhitzt werden, freien Phosphor.

Ein trocknes phosphorsaures Salz giebt mit Kalium erhitzt Phosphorkalium, welches in Berührung mit Wasser Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Die beiden Reaktionen zeigen sich auch bei den Salzen der anderen Sauerstoffsäuren des Phosphors.

Aus den unlöslichen phosphorsauren Salzen läßt sich leicht ein lösliches phosphorsaures Alkali erhalten, indem man es mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali kocht. In der Auflösung läßt sich hernach die Anwesenheit der Phosphorsäure leicht nachweisen: zu diesem Zwecke übersättigt man das überschüssige Alkali mit Chlorwasserstoffsäure; man überzeugt sich dann zuerst, daß die Lösung jetzt durch Barytsalze nicht gefällt wird; setzt man dann, nach Zusatz des Barytsalzes, Ammoniak bis zur Neutralisation der Säure hinzu, so entsteht sogleich ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt; in der übrigen mit Salpetersäure neutralisirten alkalischen Flüssigkeit geben Bleisalze einen weißen Niederschlag; dieses phosphorsaure Bleioxyd erkennt man leicht vor dem Löthrohr, wo es zu einer Perle schmilzt, die sich beim Erstarren an ihrer Oberfläche ganz mit Krystallen bedeckt.

Phosphorigsaure Salze.

(Phosphite.)

§ 417. Nur die phosphorigsauren Alkalien sind in Wasser löslich. In der Hitze zersetzen sich alle phosphorigsauren Salze; sie hinterlassen phosphorsaures Salz als Rückstand, während sich ein Gemenge von Wasserstoffgas und von Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Durch Salpetersäure, sowie durch Chlor werden die phosphorigsauren Salze in phosphorsaure Salze verwandelt.

Die phosphorigsauren Salze reduciren eine gewisse Anzahl von Metalloxyden, z. B. die Oxyde von Silber und von Quecksilber; durch Ansäuern der Flüssigkeit wird das Eintreten dieser Reaktion befördert. Rothes Quecksilberoxyd wird durch Erwärmen mit der Auflösung eines phosphorigsauren Salzes, der man etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt hat, in ein schwarzes Pulver von metallischem Quecksilber verwandelt.

Unterphosphorigsaure Salze.

(Hypophosphite.)

§ 418. Die unterphosphorigsauren Salze geben in vielen Fällen ähnliche Reaktionen, wie die phosphorigsauren Salze. Sie zersetzen sich beim Erhitzen in zurückbleibendes phosphorsaures Salz und in Phosphorwasserstoffgas, was sich entwickelt.

Die unterphosphorigsauren Salze unterscheiden sich von den phosphorigsauren Salzen dadurch, daß sie die Barytsalze in keinem Falle niederschlagen, während neutrale phosphorigsaure Salze dieselben fällen.

Arsenikfaure Salze.

(Arseniate.)

§ 419. Von den arsenikfauren Salzen lösen sich nur die der Alkalien in Wasser. Die übrigen arsenikfauren Metalloxyde lösen sich nicht in Wasser, aber wohl in überschüssiger Säure.

Jedes arsenikfaure Salz giebt, wenn es mit Kohle und Borsäure gemengt in einem am einen Ende geschlossenen Glasrohr erhitzt wird, ein Sublimat von Arsenik, welches sich als ein spiegelnder Ring im Vordertheil des Rohrs absetzt.

Bringt man die Auflösungen arsenikfaurer Salze in den Marsh'schen Apparat, so erhält man reichliche Flecken von Arsenik (§ 236). Neutrale Lösungen der arsenikfauren Alkalien geben mit salpeterfaurem Silberoxyd einen ziegelrothen Niederschlag, der sich in freien Säuren sehr leicht auflöst.

Die Lösungen arsenikfaurer Salze geben mit Wasserstoffsulfid

einen gelben Niederschlag, der oft erst nach langer Zeit erscheint, in Säuren unlöslich, aber in Alkalien leicht löslich ist.

Arsenigsaure Salze.

(Arsenite.)

§ 420. Die arsenigsauren Salze geben mit Kohle und Borsäure erhitzt ein Sublimat von Arsenik. In dem Marsh'schen Apparate behandelt geben sie Arsenikflecken.

Schüttet man in die concentrirte Auflösung eines arsenikfauren Alkali eine Säure, so setzt sich krystallinische arsenige Säure ab. Nur in neutralen Lösungen geben die arsenigsauren Salze mit Silbersalzen einen gelben und mit Kupferoxydsalzen einen grünen Niederschlag, die sich beide in freien Säuren leicht auflösen.

In den Auflösungen der arsenigsauren Salze bewirkt Wasserstoffsulfid einen starken gelben Niederschlag, der sich in überschüssig zugesetzten Säuren nicht auflöst, aber leicht in Ammoniak und anderen Alkalien; dieser Niederschlag, welcher bei den arsenikfauren Salzen erst nach einiger Zeit entsteht, zeigt sich hier unmittelbar.

Die arsenigsauren Salze werden durch Erhitzen mit Salpetersäure in arsenigsaure Salze verwandelt unter Entwickelung braunrother Dämpfe. Die arsenikfauren Salze zeigen nichts ähnliches, weil sie durch oxydirende Körper nicht verändert werden.

Kohlensaure Salze.

(Carbonate.)

§ 421. Nur die kohlensauren Alkalien sind in Wasser löslich und nicht zu zersetzen durch Erhitzen für sich. Alle anderen kohlensauren Salze verlieren bei hinlänglich hoher Temperatur ihre Kohlensäure vollständig. Durch Erhitzen mit Kohle bei sehr hoher Temperatur werden alle kohlensauren Salze ohne Ausnahme unter Entwickelung von Kohlenoxydgas zersetzt.

Läßt man Phosphordampf über ein rothglühendes kohlensaures Alkali streichen, so wird die Kohlensäure vollständig ausgetrieben, und es scheidet sich jetzt Kohle ab, welche die Masse schwarz färbt.

Die kohlensauren Salze brausen, wenn sie mit Säuren übergossen werden, stark auf in Folge des Entweichens der gasförmigen Kohlensäure. Diese Zersetzung ist für diese Klasse von Salzen charakteristisch; denn die entweichende Kohlensäure ist leicht daran zu erkennen, daß sie weder Geruch noch Geschmack besitzt, und in Kalkwasser geleitet einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Kalk giebt. Hierdurch lassen sich die kohlensauren Salze leicht von allen anderen unterscheiden.

Borsaure Salze.

(Borate.)

§ 422. Die borsauren Alkalien sind die einzigen löslichen Salze dieser Säure; alle übrigen sind unlöslich. Sie schmelzen bei starker Hitze und geben farblose Gläser, wenn die Basis des Salzes ein farbloses Metalloxyd ist; ist das basische Metalloxyd aber ein gefärbtes, so ist dann auch das erhaltene Glas gefärbt.

Kohle wirkt nur schwierig auf die borsauren Salze; einige derselben werden dadurch bei sehr hohen Hitzgraden zersetzt und geben dann Vormetalle.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen die borsauren Salze auf nassem Wege und scheiden daraus die Borsäure ab. Aus concentrirten Lösungen von borsauren Salzen wird durch jene Säuren die Borsäure in feinen Krystallschuppen abgeschieden, an denen sich dann leicht die charakteristischen Eigenschaften der Borsäure darthun lassen. Auf trocknem Wege treibt aber die Borsäure jene Säuren aus deren entsprechenden Salzen aus.

Erhitzt man ein Gemenge von irgend einem borsauren Salze und von Flußspath mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich Fluorborgas, welches man an den dicken weißen Dämpfen erkennt, die es an der Luft verbreitet, sowie auch an seiner Zersetzung, sobald es mit Wasser in Berührung kommt (§ 241).

Kieselsaure Salze.

(Silicate.)

§ 423. Die meisten kieselsauren Salze sind in Wasser unlöslich. Nur die kieselsauren Alkalien lösen sich in Wasser, wenn

ein großer Ueberschuß der Basis zugegen ist. Die kieselsauren Salze, welche von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, lassen sich leicht erkennen, indem sich aus ihnen beim Erwärmen mit diesen Säuren die Kieselsäure als eine durchsichtige und farblose Gallerte ausscheidet, die zu einem weißen unlöslichen Pulver eintrocknet, welches man dann abfiltriren kann, um daran die charakteristischen Eigenschaften der Kieselsäure nachzuweisen. Diejenigen kieselsauren Salze, welche von jenen Säuren nicht angegriffen werden, lassen sich leicht in solche verwandeln, die davon zersetzt werden; zu diesem Zwecke braucht man sie nur mit ihrem 3 bis 4fachen Gewichte von kohlensaurem Natron in einem Platintiegel zu schmelzen. Man erhält so ein sehr basisches kieselsaures Salz mit einem großen Ueberschusse von Alkali gemengt, welches von jenen Säuren leicht angegriffen und unter Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure vollständig zersetzt wird.

Die meisten kieselsauren Salze schmelzen in der Hitze; einige, wie z. B. die kieselsaure Thonerde und der kieselsaure Kalk, erfordern hiezu indessen die höchsten Hitzgrade. Einige kieselsaure Salze werden bei hoher Temperatur durch Kohle reducirt, indem sich nur ein Theil des Metalles abscheidet, während ein saures kieselsaures Salz gebildet und dann nicht weiter verändert wird. Die kieselsauren Salze, welche auf diese Weise zersetzt werden, enthalten stets ein leicht reducirbares Metalloxyd als Basis.

Erhitzt man die kieselsauren Salze in einem Gefäße von Blei oder Platin mit Flußspath und concentrirter Schwefelsäure, so entwickeln sie Fluorkieselgas, welches an der Luft raucht, und sich in Berührung mit Wasser unter Abscheidung gelatinöser Kieselsäure zersetzt.

Schwefelsalze.

§ 424. Behandelt man die Schwefelsalze mit kräftigen, nicht oxydirenden Säuren, wie verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so entwickeln sie Wasserstoffsulfid und die Sulfosäure oder das Sulfid des Salzes wird abgeschieden. Die meisten Sulfide sind in Wasser unlöslich und fallen deshalb in jenem

Falle gewöhnlich als Niederschläge, an denen man dann die charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Sulfide darthun kann.

So entwickelt das, dem kohlensauren Kali ($KO + CO^2$) als Schwefelsalz entsprechende, Kaliumkohlensulfid ($KS + CS^2$) beim Uebergießen mit Chlorwasserstoffsäure, Wasserstoffsulfid und es wird flüssiges Kohlensulfid abgeschieden:

$$(KS + CS^2) + HCl = KCl + HS + CS^2.$$

Das dem arsenikfauren Kali ($KO + AsO^5$) entsprechende Schwefelsalz, das Kaliumarsenikfulfid ($KS + AsS^5$) giebt mit Chlorwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag von Arsenikfulfid, wobei Wasserstoffsulfid entweicht:

$$(KS + AsS^5) + HCl = KCl + HS + AsS^5.$$

Das dem Kalihydrat ($KO + HO$) entsprechende Kaliumwasserstoffsulfid ($KS + HS$) giebt der Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure nur gasförmig entweichendes Wasserstoffsulfid, dessen eine Hälfte durch Zersetzung des Schwefelkalium gebildet wird, während die andere Hälfte das von der Schwefelbasis geschiedene Sulfid oder die Sulfosäure ist. Nach dieser Reaktion ist dies Schwefelsalz also nicht vom Schwefelkalium zu unterscheiden, was aber auf folgende Weise leicht geschehen kann: Nur die Monosulfurete der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden können als Basen mit Wasserstoffsulfid verbunden werden. Gießt man also in eine Auflösung des Kaliumwasserstoffsulfides eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so findet eine doppelte Zersetzung statt, es bildet sich schwefelsaures Kali und Kupfermonosulfuret (Einfach-Schwefelkupfer). Da dies letztere nun nicht als Schwefelbasis mit dem abgeschiedenen Wasserstoffsulfide zu einem Schwefelsalze zusammentreten kann, so wird das Kupfersulfuret gefällt und das Wasserstoffsulfid gasförmig entwickelt:

$$(KS + HS) + (CuO + SO^3) = (KO + SO^3) + CuS + HS.$$

Setzt man aber die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxydes der Lösung eines Monosulfurets zu, so wird auch Kupfersulfuret gefällt, aber kein Wasserstoffsulfid entwickelt:

$$KS + (CuO + SO^3) = (KO + SO^3 + CuS.$$

Es ist klar, daß die Auflösung des zugesetzten Metallsalzes keine überschüssige Säure enthalten darf, weil diese einen Theil des Monosulfurets zersetzen und so eine Entwickelung von Wasserstoffsulfid veranlassen würde.

Die Monosulfurete und die Wasserstoffsulfidsalze unterscheiden sich übrigens auch dadurch von den Polysulfureten, daß diese bei ihrer Zersetzung mit Säuren Schwefel ausscheiden.

Specielle Betrachtung der Metalle.

§ 425. Bei der jetzt folgenden Betrachtung der wichtigsten Metalle im Einzelnen, werden wir die frühere Eintheilung derselben in zwei Klassen (§ 276) beibehalten, nämlich in solche, die zu leicht oxydirbar sind, als daß sie im metallischen Zustande angewandt werden könnten und in solche, die sich an der Luft lange genug unverändert halten, um sie im metallischen Zustande benutzen zu können. Wir haben bereits oben (§ 276) die Namen der Metalle angegeben, welche den beiden Klassen angehören.

Wir wollen nun aus der ersten Klasse drei Unterabtheilungen bilden:

1° Die Metalle der Alkalien:

Kalium, Natrium, Lithium.

Die Oxyde dieser Metalle nennt man seit langer Zeit: Alkalien.

2° Die Metalle der alkalischen Erden; ihre Oxyde besitzen theils die Eigenschaften der Alkalien, theils die der Erden:

Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Glycium.

3° Die Metalle der Erden; ihre Oxyde führen seit langer Zeit vorzugsweise den Namen Erden:

Aluminium, Zirkonium, Thorium, Norium, Yttrium, Terbium, Cerium, Lanthan, Didym, Erbium.

I. Metalle der Alkalien.

Kalium.

Aequivalent: K=490,0.

§ 426. Das Kalium ist ein auf der Erdoberfläche sehr verbreitetes Metall; es kommt aber nur in Verbindung mit anderen Körpern vor. Sehr viele Mineralien, welche die krystallinischen Gesteine bilden, wie z. B. die verschiedenen Feldspath- und Glimmerarten, enthalten kieselsaures Kali. Aus den durch Einwirkung des Wassers veränderten Reibungsprodukten dieser Gesteine bestehen unsere sedimentären Gesteine. Sie haben ihr Kali größtentheils verloren und enthalten nur noch wenig davon. Die Kalisalze sind ein nothwendiges Element für die Entwickelung der Pflanzen, von denen sie aus dem Boden und dem Dünger allmählig aufgenommen werden. Die beim Verbrennen von Gewächsen zurückbleibende Asche liefert den größten Theil der technisch verbrauchten Kalisalze.

Das Kalium ändert seine Consistenz mit der Temperatur sehr rasch. Unter 0° ist es etwas spröde, auf dem Bruche mit Spuren von Krystallisation. Bei 15° ist es weich und läßt sich mit dem Messer leicht kneten und schneiden; auf dem frischen Schnitte gleicht es im Glanze und in der Farbe ganz dem Silber; dieser Glanz erhält sich aber nur einige Augenblicke, indem sich das Kalium unmittelbar mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, wodurch seine Oberfläche gleich matt wird. Bei 55° wird das Kalium völlig flüssig, es gleicht dann dem Quecksilber. Bei Rothglühhitze siedet es und verflüchtigt sich als ein schön grünes Gas.

Die Dichtigkeit des Kaliums ist bei 15° 0,865, also geringer als die des Wassers.

An der Luft wird das Kalium sehr rasch oxydirt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; dabei bedeckt sich seine Oberfläche mit Kaliumoxydhydrat oder Kali. Bei etwas großen Stücken dauert es aber lange, bis diese Veränderung bis zum Mittelpunkte der Kugel dringt. Erhitzt man das Kalium an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme.

Das Kalium zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Wirft man ein Stück Kalium auf Wasser, so sieht man es auf der Oberfläche des Wassers in Gestalt einer glänzenden Kugel umherfahren, die sich rasch verkleinert und eine kleine violette Flamme von sich giebt. Im Augenblicke, wo die Verbrennung aufhört, zerplatzt die übriggebliebene Kugel, wobei ihre Bruchstücke nach allen Seiten auseinander geschleudert werden. Man muß deshalb das Wasser in eine große und ziemlich tiefe Glocke (Fig. 301) bringen, damit nicht die fortgeschleuderten Kalistückchen das Gesicht treffen können, wodurch sehr bedeutende Verletzungen entstehen könnten. Nach dem Versuche sieht man, daß das Wasser in der Glocke alkalisch geworden ist, indem es die durch Säure geröthete Lakmustinktur kräftig bläut.

Fig. 301.

Die verschiedenen Umstände bei dieser Erscheinung sind leicht zu erklären.

Das Kaliumstückchen strebt auf der Oberfläche des Wassers zu schwimmen, weil es minder dicht ist als das Wasser. Letzteres wird zersetzt, die dabei entwickelte Hitze schmilzt das Metall zu einer spiegelblanken Kugel; das dabei entwickelte Wasserstoffgas hebt das Metall noch mehr empor, so daß es nicht in beständiger Berührung mit dem Wasser bleibt und auf der Oberfläche des Wassers umhergetrieben wird. Die Kaliumkugel erhitzt sich hinlänglich, um das Wasserstoffgas zu entzünden, welches dann vorkommt, so wie es entwickelt wird; und zwar färbt sich seine Flamme durch etwas verflüchtigtes Kalium violett. Jedesmal, wenn die Kaliumkugel auf die Oberfläche des Wassers niederfällt, löst sich der größte Theil des während der Verbrennung gebildeten Kaliumoxydes im Wasser auf. Wenn dann endlich die Verbrennung aufhört, so bleibt nur eine kleine sehr heiße Kalikugel übrig, die auf das Wasser zurückfällt und, in Folge des plötzlichen Erkaltens zerspringt; indem sich an dieser Stelle dann eine große Menge von Wasserdampf entwickelt, werden durch diesen vermöge seiner Expansivkraft die kleinen Bruchstücke weit fortgeschleudert.

Wegen der leichten Oxydirbarkeit des Kaliums muß man auf seine Aufbewahrung besondere Vorsicht verwenden. Gewöhnlich

bringt man es in Flaschen mit eingeriebenen Glasstöpseln, die mit Steinöl fast ganz angefüllt sind. Dies Oel ist eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, die vom Kalium nicht verändert wird.

Das Kalium ist eine von den Substanzen, welche die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, weshalb man sich desselben vielfach bedient, um oxydirten Körpern ihren Sauerstoff zu entziehen. Wir sahen schon oben (§ 238), daß man das Bor durch Zersetzung der Borsäure mittelst Kalium darstellt. Auch zur Analyse des Stickoxydul- und des Stickoxyd-Gases wird das Kalium (§ 111 und 115) angewandt. In einer hohen Temperatur können indessen einige Körper dem Kaliumoxyde Sauerstoff entziehen und das Kalium frei machen; z. B. weißglühendes Eisen. Bei Dunkelrothglühhitze zersetzt Kalium das Kohlenoxydgas; dagegen entzieht Kohle bei Weißglühhitze dem Kali Sauerstoff und scheidet so das Kalium ab; auf diese Zersetzung gründet sich die Darstellung des Kalium.

§ 427. Zuerst wurde das Kalium durch Zersetzung seines Oxydhydrates, des Kalis, mittelst eines starken galvanischen Stromes abgeschieden. Man brachte zu diesem Zwecke etwas Quecksilber in einen Platintiegel, goß auf dieses eine sehr concentrirte Lösung von Kali, in der sich noch Stückchen von festem Kalihydrat befanden. Es wurde dann der negative Pol der Säure mit dem Platintiegel verbunden, der positive Pol endigte in einen dicken Platindrath, der in die Kalilösung tauchte. Die Zersetzung des Kalis oder des Kaliumoxydhydrates begann sogleich. Das Wasser und das Oxyd zersetzten sich gleichzeitig, Wasserstoff und Kalium begaben sich an den negativen Pol, der Sauerstoff an den positiven Pol. Während sich nun Sauerstoff und Wasserstoff gasförmig entwickelten, löste sich das Kalium im Quecksilber auf, so daß dieses nach einiger Zeit eine teigartige Consistenz annahm. Dieses letztere wurde dann rasch in eine Glasretorte gebracht und sogleich über der Lampe erhitzt. Das Quecksilber verflüchtigte sich und es blieb endlich eine Kugel von Kalium zurück. Man konnte so zwar nur kleine Quantitäten von Kalium darstellen, doch genügten sie um die hauptsächlichen Eigenschaften desselben darzuthun*).

*) Auf diese Weise wurde das Kalium zuerst von Davy dargestellt.

§ 428. Bald darauf gelang es beträchtlichere Mengen von Kalium dadurch darzustellen; daß man Kali durch metallisches Eisen bei starker Weißglühhitze zersetzt. Fig. 302 zeigt den hiezu angewandten Apparat*).

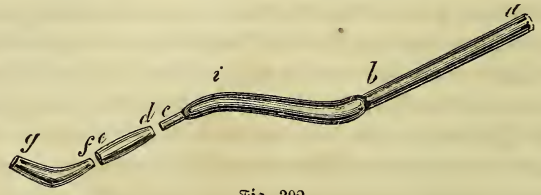


Fig. 302.

Ein Flintenlauf a b c wird in b und i so gebogen, daß er die Form der Fig. 302 erhält. Da dieser Flintenlauf in der Länge von b i in dem stark ziehenden Ofen einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden muß, so würde es sich an seiner Oberfläche rasch oxydiren und bald der ganze Flintenlauf unbrauchbar werden, wenn man seine Oberfläche nicht durch einen vollständig deckenden Beschlag schützte. Diesen Beschlag macht man aus 4—5 Theilen Sand und 1 Th. Töpferthon und trägt ihn dann 1—2 Centimeter dick auf; man läßt ihn langsam trocknen, zuerst an der Luft, später am Feuer. Die während des Trocknens entstandenen Sprünge werden dann wieder mit etwas Thon ausgebessert. Der Flintenlauf wird nun in seiner ganzen Länge b i mit blanker Eisenfeile oder mit kleinen Bündeln von rostfreiem Eisendrath und in a b mit Stückchen von Kali gefüllt und so in den Reverberirofen (Fig. 303) gelegt. In der oberen Mündung a des Laufes wird mittelst eines Korkes ein gebogenes Glasrohr befestigt, welches in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder E taucht. Unter dem Rohr a b hängt man ein passend geformtes Kohlenbecken GG′ aus Eisendrath oder aus Blech auf.

Das untere Ende c des Laufes, welches etwas aus dem Ofen hervorragt, muß in die kupferne Vorlage d e f g eingeschliffen sein; letztere besteht aus den beiden Stücken d e und f g (Fig. 302 und 303), die auch in einander eingeschliffen sein müssen. In das

*) Dies Verfahren wurde von Gay-Lussac und Thenard entdeckt.

unterſte Stück ge thut man Steinöl, um darin das Kalium aufzufangen; die entwickelten Gaſe können durch das Rohr t entweichen.

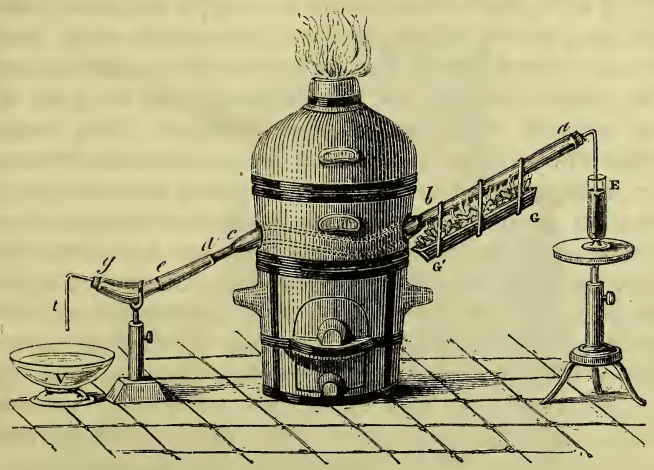


Fig. 303.

Wenn der Apparat ſo vorgerichtet iſt, füllt man den Ofen mit Kohlen, ſteckt die Düſe eines kräftigen Blaſebalges in die Ofenthüre und verſchließt die offenen Lücken daneben mit Mauerſteinen und Lehm.

Wenn dann das Rohr bc ſtark weißglüht, ſo legt man nach und nach glühende Kohlen in das Kohlenbecken GG', um das Kali im Rohr ab langſam zum Schmelzen zu bringen. Das geſchmolzene Kali fließt dann in das weißglühende Rohr bc. Sobald es bei der hohen Temperatur mit dem Eiſen in Berührung kommt, wird das Oxyd gleichzeitig mit dem Hydratwaſſer zerſetzt, das dampfförmige Kalium wird mit dem Strome von Waſſerſtoffgas fortgeführt und in der Vorlage ge verdichtet.

Da ſich bisweilen während der Arbeit das Ende c des Laufes verſtopft, und die entwickelten Gaſe dann genöthigt wären, ſich durch die Fugen des Apparates einen Ausweg zu bahnen, wodurch der Apparat unbrauchbar würde, ſo bringt man deshalb das Rohr

a E an. Sobald die Mündung c verstopft ist, so giebt sich dies sogleich durch eine Gasentwicklung im Quecksilber-Cylinder E zu erkennen.

§ 429. Vortheilhafter bereitet man jetzt*) das Kalium durch Zersetzung des kohlensauren Kali mit Kohle bei sehr hoher Temperatur, wodurch man es leicht in größeren Mengen erhalten kann Die innigste Mischung des kohlensauren Kali mit der Kohle ist. eine wesentliche Bedingung bei diesem Verfahren. Durch mechanisches Mengen erreicht man nur eine sehr unvollkommene Mischung der Kohle mit dem Kali; dieses letztere schmilzt dann aber lange, bevor die zur reducirenden Wirkung der Kohle erforderliche Temperatur erreicht ist; das geschmolzene kohlensaure Kali sammelt sich dann unten und die leichtere Kohle schwimmt obenauf. Dagegen erhält man aus gewissen Kalisalzen mit organischen Säuren durch Zersetzung in der Hitze sehr innige Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali. Das zweifach weinsaure Kali eignet sich hiezu sehr gut, da es viel Kohle giebt und in unreinem Zustande unter dem Namen: roher Weinstein billig zu haben ist. Man thut den rohen Weinstein in einen großen irdenen Tiegel, legt den Deckel auf und verstreicht die Fugen mit Lehm, um den Luftzutritt zu vermeiden. Man läßt dann den Tiegel so lange rothglühen, bis sich aus ihm kein Gas mehr entwickelt. Sobald der Tiegel ziemlich abgekühlt ist, wird sein Inhalt rasch fein gepulvert und mit gröblich gepulverter Kohle gemengt; dies Gemisch füllt man dann in eine Flasche aus Schmiedeeisen. Die eisernen Flaschen, in denen das Quecksilber gewöhnlich versandt wird, eignen sich für diesen Zweck sehr gut. Die einzige Oeffnung o solcher Flaschen wird beim Transporte des Quecksilbers mit einer eisernen Schraube verschlossen. Um diese Flaschen hier zu benutzen, braucht man nur am Ende eines eisernen Rohres einen Schraubengang eindrehen zu lassen, der genau zu der in der Oeffnung o befindlichen Schraubenmutter paßt. Durch Zwischenlegen von etwas Lehm kann man den Schluß dann fast luftdicht machen. Die zu ¾ mit der Mischung angefüllte Flasche wird nun, wie dies Figur 304 zeigt, in einen

*) Dies Verfahren wurde von Brunner erfunden.

Ofen gelegt, mit dem man eine sehr starke Hitze hervorbringen kann. Um jedoch zu verhüten, daß die Flasche während der Arbeit verdirbt, muß man sie sehr sorgfältig ganz und gar mit einem Lehmkitt überziehen.

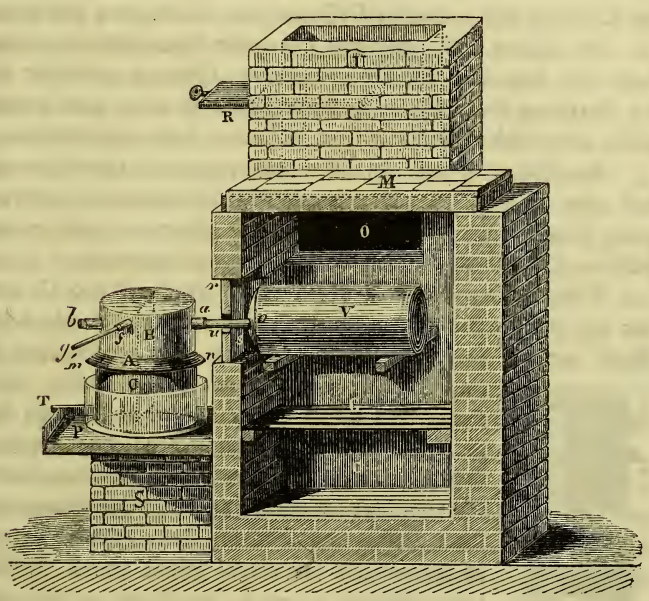


Fig. 304.

Der Ofen besteht aus einem rechteckigen Schachte, dessen Wände aus feuerfesten Mauersteinen gebaut sind, weil die gewöhnlichen bei der erforderten hohen Temperatur schmelzen würden. Dieser Schacht pflegt oben offen zu sein, wodurch das Zurechtlegen der eisernen Flasche, oder das Zurechtstellen der Tiegel, wenn man den Ofen auch zu anderen Arbeiten gebraucht, sehr erleichtert wird; außerdem dient diese Oeffnung um das Brennmaterial einzuführen. Sie wird verschlossen mittelst eines Deckels M aus Mauersteinen, die in einem eisernen Rahmen zusammengehalten werden. Der Schacht steht durch den Canal oder den Fuchs O mit einem hohen Schornsteine U in Verbindung. Ein

Schieber R im Schornsteine gestattet den Zug, also auch die Verbrennung, zu regeln. Der Aschenfall C ist mit einer Oeffnung versehen, wodurch die äußere Luft in den Ofen eindringt; sie ist auf der vorderen Seite des Ofens. Auf der einen Seitenwand des Ofens ist eine rechteckige Oeffnung, die, wenn man nur Tiegel im Ofen glühen will, ganz mit feuerfesten Mauersteinen zugesetzt wird, die man aber mit der gußeisernen Thür rn verschließt bei der Bereitung des Kalium; in dieser Thüre ist dann zum Durchlassen des eisernen Rohrs uo ein passendes Loch ausgeschnitten.

Die Flasche V wird im Ofen auf zwei dicke Eisenstäbe gelegt oder noch besser auf zwei aus den Seitenwänden vorspringende feuerfeste Mauersteine. Das eiserne Rohr uo paßt in eine kupferne Vorlage A von folgender besonderer Einrichtung.

Diese Vorlage besteht aus den beiden Theilen B und C, wovon der obere genau in den unteren paßt; die Fig. 305 zeigt beide Theile getrennt im vertikalen Durchschnitt. Der untere Theil ist ein kupferner Cylinder mit ovaler Basis. Der obere, den Deckel bildende Theil B läßt sich bis zur Höhe mn in A hineinstecken; eine vertikale Scheidewand cd theilt den Raum in B vom Deckel bis dicht über den Boden von C in zwei Kammern. Zwei Oeffnungen münden, genau einander gegenüberstehend, in der oberen Wand von B in den kurzen Röhren a und b; die Wand cd hat eine in der Richtung ab liegende Oeffnung; eine dritte Oeffnung f (Fig. 304) befindet sich noch in der vorderen oberen Wand des Cylinders.

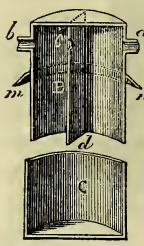


Fig. 305.

Man gießt dann in C eine 5—6 Centimeter hohe Schicht von Steinöl, steckt die beiden Theile in einander, befestigt das eiserne Rohr uo in die Oeffnung a und verkittet alle Fugen sehr sorgfältig mit Thonkitt. In f befestigt man ein Glasrohr, um die Gase abzuleiten. Die Oeffnung b wird mit einem Kork verschlossen.

Die Vorlage steht auf dem Träger S (Fig. 304), der mit einer Blechplatte bedeckt ist; letztere ist bei T mit einer Abflußrinne versehen.

Ist nun der Apparat vorgerichtet, so bringt man erst glühende und dann schwarze Kohlen in den Ofen; sobald diese lebhaft brennen, füllt man ferner stets ein Gemenge aus gleichen Theilen Holzkohle und Cokes nach. Vor dem jedesmaligen Nachschüren durchstößt man mit einer Eisenstange die unteren Theile des Schachtes, damit sich keine Höhlen unter der Retorte bilden.

Die Einwirkung der Kohle auf das kohlensaure Kali zeigt sich bald in einer starken Entwickelung von Kohlenoxydgas aus dem Rohr fg; das reducirte Kalium verflüchtigt sich, wird in der Vorlage wieder verdichtet und sinkt im Steinöl zu Boden. Da die Vorlage durch die Wärmestrahlung von den Wänden des Ofens, sowie durch durch die durchgehenden heißen Gase sehr bald erhitzt werden würde, so muß sie gut abgekühlt werden. Man läßt deshalb auf ihren Deckel einen ununterbrochenen Strahl von kaltem Wasser fließen; der vorspringende dachförmige Rand mn verhindert, daß das Wasser in das Innere der Vorlage fließen kann; die Abflußrinne T leitet das Wasser ab. Oft verstopft sich bei dieser Arbeit das eiserne Rohr uo durch Substanzen, die entweder mechanisch dorthin geführt oder auch dort abgesetzt sind; sie bilden sich hauptsächlich bei einer demnächst zu besprechenden eigenthümlichen Zersetzung. Sobald sich dieser Umstand durch eine Unterbrechung des bei dem Rohr fg entweichenden Gasstromes zu erkennen giebt,

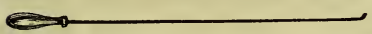


Fig. 306.

führt man einen Eisenstab (Fig. 306), der am Ende mit einem Griffe versehen ist, in die Oeffnung b und bohrt mit ihm den Absatz im eisernen Rohr uo auf, bis das Rohr wieder völlig frei ist.

Das Ende der Arbeit giebt sich durch das Aufhören der Gasentwicklung zu erkennen, wenn auch gleichzeitig das Rohr fg innen völlig frei ist. Man nimmt dann die Vorlage ab.

Das Kalium findet sich in ihr in unregelmäßigen Kugeln, gemengt mit verschiedenen zufälligen Beimengungen. Von diesen trennt man es mittelst Filtration durch Leinen auf folgende Art: Man bringt das Kalium in ein kleines sackförmig zusammengebundenes Leinen und senkt es in ein Schälchen mit Steinöl, was

auf 50—60° erwärmt ist. Mit einer eisernen Zange drückt man dann unter dem Steinöl das geschmolzene Kalium durch das Leinen, wo es dann in metallischen Kügelchen durchgeht und sich auf dem Grunde der Schale zu größeren Kugeln vereinigt. Die Unreinlichkeiten bleiben im Säckchen zurück.

Wir haben gesehen, daß bei Dunkelrothglühhitze das Kohlenoxyd durch Kalium zersetzt wird; es ist nun schwierig zu vermeiden, daß diese umgekehrte Zersetzung nicht im Apparate statt findet und so ein Theil des Kalium verloren geht, der durch die erste Zersetzung schon reducirt war. Kohlenoxydgas und Kaliumdampf gelangen gemengt mit einander aus der Retorte in das eiserne Rohr uo, wo sie bedeutend abgekühlt werden. Hier tritt nun eine Umkehrung der Zersetzung ein, ein Theil des Kalium zersetzt das Kohlenoxyd, wobei eigenthümliche Produkte, krokonsaures und rhodizonsaures Kali, gebildet und im Rohr uo mit gleichzeitig abgeschiedener Kohle abgesetzt werden, wodurch leicht eine Verstopfung veranlaßt wird. Ein Theil dieser Substanzen wird in schwarzen Flocken bis in die Vorlage mit fortgerissen und kann zur Gewinnung jener beiden Salze benutzt werden. Um einem Verluste an Kalium in Folge dieser umgekehrten Zersetzung möglichst vorzubeugen, macht man das Rohr uo möglichst kurz.

§ 430. Will man das Kalium völlig rein erhalten, so muß man es einer neuen Destillation unterwerfen; hiezu bedient man sich eines Gefäßes A aus Schmiedeeisen (Fig. 307), worauf das gebogene eiserne Rohr abc festgeschroben wird. Man bringt in A das Kalium mit etwas Steinöl, erhitzt es dann in einem guten Ofen und läßt dabei die Mündung des eisernen Rohrs abc in eine Flasche mit Steinöl tauchen. Um das geschmolzene Kalium aus dem Rohr abc in die Vorlage fallen zu lassen, klopft man bisweilen an das Rohr abc.

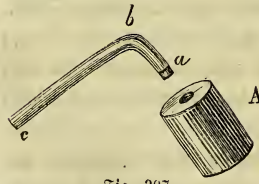


Fig. 307.

Verbindungen des Kalium mit Sauerstoff.

§ 431. Kalium und Sauerstoff verbinden sich miteinander in zwei verschiedenen Verhältnissen und bilden so ein Monoxyd (auch Protoxyd genannt), KO, Kaliumoxyd oder Kali und ein Superoxyd, welches 3mal soviel Sauerstoff enthält, also die Formel KO^3 erhält.

Bringt man eine Kugel von Kalium in einem silbernen Schiffchen in ein Glasrohr und leitet man durch das erhitzte Rohr dann einen Strom von trocknem Sauerstoffgas, so entzündet sich das Metall und verwandelt sich in eine gelbe, schmelzbare Masse von Kaliumsuperoxyd. Dies löst sich unter Zersetzung leicht in Wasser auf, wobei ⅔ des Sauerstoffs frei werden, während sich das Monoxyd, Kali, im Wasser auflöst. Verdampft man die Lösung zur Trockne, so bleibt das Hydrat des Kaliumoxydes, Kalihydrat, zurück, welches bei Rothglühhitze schmilzt, ohne indessen sein Hydratwasser zu verlieren.

Die Darstellung des wasserfreien Kaliumoxydes, KO, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Um dasselbe zu erhalten, verwandelt man eine gewogene Menge von Kalium durch Erhitzen desselben in einem silbernen Schiffchen in einem Strome von Sauerstoffgas in Kaliumsuperoxyd; zu diesem bringt man dann doppelt soviel Kalium, als man in Superoxyd verwandelt hat, erhitzt das Ganze dann wieder im Glasrohr, durch welches man jetzt einen Strom von Stickgas leitet:

$$KO^3 + 2K = 3KO.$$

Man kann es auch erhalten, indem man eine gewogene Menge geschmolzenes Kalihydrat, KO + HO mit ebensoviel Kalium zusammen schmilzt als im angewandten Kalihydrat enthalten ist; unter Entwickelung des Wasserstoffs im Hydratwasser verbindet sich dessen Sauerstoff mit dem Kalium zu Kaliumoxyd:

$$(KO + HO) + K = 2KO + H.$$

Durch Zersetzung des salpetersauren Kali in der Wärme gelingt es nicht reines Kaliumoxyd zu erhalten; während man doch auf diesem Wege leicht sehr viele andere wasserfreie Oxyde erhält, wie z. B. die Oxyde von Baryum, Strontium, Calcium u. v. a. Salpetersaures Kali wird durch Erhitzen in einer Retorte von Glas oder Porcellan beim Dunkelrothglühen in freies Sauerstoffgas und in zurückbleibendes salpetrigsaures Kali zersetzt:

$$(KO+NO^5)=(KO+NO^3)+2O.$$

Steigert man die Temperatur noch höher, so wird auch das salpetrigsaure Salz zersetzt, es entwickelt sich Sauerstoffgas und Stickgas, aber gleichzeitig nimmt auch das Kaliumoxyd einen Theil des Sauerstoffs auf und verwandelt sich theilweise in Kaliumsuperoxyd. Die vollständige Zersetzung des salpetersauren Kali läßt sich in Gefäßen von Glas oder Porcellan nicht erreichen, denn die kieselsauren Salze, welche die Masse jener Gefäße bilden, werden von den Oxyden des Kalium so heftig angegriffen, daß die Retorten bald durchlöchert sind; selbst Platingefäße werden von den Oxyden des Kalium rasch durchfressen, vorzüglich bei Gegenwart von Sauerstoff. Silber widersteht jener Zerstörung zwar viel besser, es ist aber zu leicht schmelzbar, um zu Gefäßen dienen zu können, in denen die vollständige Zersetzung des salpetersauren Kali vorgenommen werden könnte.

Wir werden aber bald sehen, daß das Hydrat des Kaliumoxydes sehr leicht in Menge erhalten werden kann, und daß dieses eine der nützlichsten Substanzen unserer Laboratorien ist.

Von den beiden Sauerstoffverbindungen des Kalium besitzt nur die eine, das Monoxyd, basische Eigenschaften, und zwar ist das Kaliumoxyd oder das Kali die kräftigste aller bekannten Basen. Das Superoxyd hat dagegen geringes Interesse, da bis jetzt keine Verbindung desselben bekannt ist. Sobald es mit Wasser oder mit Säuren in Berührung kommt, zersetzt es sich sogleich, Sauerstoff entweicht und ein Salz der angewandten Säuren mit Kali wird gebildet.

Salze des Kaliummonoxydes oder Kalisalze.

(Kalihydrate.)

§ 432. Wasser und Kali verbinden sich mit einander in zwei bestimmten Verhältnissen, woraus ein Kalimonohydrat (KO + HO) und ein Kalipentahydrat HO + 5HO, entsteht.

Wenn man das Wasser durch Kalium zersetzt, so bildet sich Kalimonohydrat, welches im Wasser gelöst bleibt. Dasselbe Hydrat entsteht, wenn man einem Kalisalze seine Säure durch eine Basis entzieht, die mit der Säure ein unauflösliches Salz bildet. Auf diese letztere Entstehungsweise des Kalihydrates gründet man gewöhnlich die Darstellung dieser für den Chemiker so höchst wichtigen Substanz. Man zersetzt zu diesem Zwecke das kohlensaure Kali durch Kalk, es bildet sich unlöslicher kohlensaurer Kalk und das Kali bleibt als Hydrat in der Flüssigkeit.

Man löst einen Theil kohlensaures Kali in 10 Theilen Wasser auf. Wenn dabei etwas ungelöst bleibt, so läßt man die Lösung klar absetzen, die klar abgelassene Flüssigkeit wird in einem recht blanken gußeisernen Kessel zum Sieden gebracht, in die siedende Flüssigkeit trägt man in kleinen Portionen gelöschten und in Wasser vertheilten Kalk unter fortwährendem Umrühren so lange ein, bis eine völlig klare Probe der Flüssigkeit in überschüssige Salzsäure gegossen keine Entwickelung von Kohlensäure mehr wahrnehmen läßt. Zeigt sich noch ein Aufbrausen, so setzt man der siedenden Flüssigkeit aufs neue kleine Portionen Kalk hinzu, bis eine klare Probe in überschüssige Salzsäure gegossen kein Entweichen von Kohlensäure mehr wahrnehmen läßt. Sobald sich die Lösung frei von Kohlensäure zeigt, entfernt man den Kessel vom Feuer und läßt ihn gut bedeckt stehen, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat; man zieht sie dann mit einem Heber ab. Will man die Lösung aufbewahren, so füllt man sie am besten in Flaschen von grünem Glase, weil das Krystallglas oder das weiche Glas stets mehr oder weniger Bleioxyd enthält, und von der Kalilösung mit der Zeit viel leichter angegriffen wird, als das grüne Glas, wodurch dann eine nicht ganz unbedeutende und beim Gebrauch leicht störende Verunreinigung des Kali durch Bleioxyd veranlaßt werden könnte.

Will man aber festes Kalihydrat haben, so verdunstet man die Lösung rasch in einem kupfernen oder am besten in einem silbernen Kessel; um möglichst zu vermeiden, daß das Kali aus der Luft Kohlensäure anzieht, hält man hiebei die Lösung beständig in lebhaftem Sieden, damit die stets erneuerte Schicht von Wasserdampf über der Flüssigkeit den Luftzutritt möglichst abhält. Endlich steigert man die Hitze bis zum Dunkelrothglühen, wo dann nur das Kalihydrat, KO+HO, zurückbleibt, wie eine ölig geflossene Masse. Hat sich beim Eindampfen etwas kohlensaures Kali gebildet, so schwimmt dieses, weil es erst bei höheren Temperaturen schmilzt, wie ein fester Schaum auf dem Hydrate, von dem man es mit einer Schaumkelle abheben kann. Man gießt dann das geschmolzene Hydrat auf eine Kupferplatte aus, auf der es sogleich erstarrt. Man zerschlägt es in Stücke und bewahrt es in wohl verschlossenen Flaschen auf.

Wurde zu dieser Darstellung gereinigtes kohlensaures Kali angewandt, und auf die Arbeit selbst die gehörige Sorgfalt verwandt, so ist das erhaltene Kalihydrat fast rein. Das nach dieser Methode bereitete käufliche Kalihydrat ist jedoch meistens sehr unrein, weil man gewöhnlich zur Darstellung ein unreines kohlensaures Kali anwendet, welches kieselsaures und schwefelsaures Kali und Chlorkalium enthält; auch wird die Kohlensäure meistens nicht vollständig vom Kali abgeschieden.

§ 433. Man reinigt jenes unreine Kalihydrat folgendermaßen: Man bringt das Kali in kleinen Stücken in eine gut verschließbare Flasche, füllt dieselbe mit sehr concentrirtem Weingeist; um die Lösung zu beschleunigen, erwärmt man gelinde und schüttelt fleißig um, worauf man die Flüssigkeit sich klären läßt. Schwefelsaures Kali und Chlorkalium scheiden sich als ein krystallinischer Absatz am Boden der Flasche ab; darüber steht eine syrupdicke Flüssigkeit, die meistens aus kohlensaurem Kali und Wasser besteht, was dem Weingeist entzogen ist. Die obenauf stehende übrige Flüssigkeit ist eine Auflösung von Kalihydrat (KO+HO) in fast wasserfreiem Weingeist. Die obere Flüssigkeit wird mit einem Heber abgenommen, ⅔ des Weingeistes davon abdestillirt, und der Rückstand in einer silbernen Schale rasch zur Trockne

verdampft. Zuletzt erhitzt man zum Dunkelrothglühen und gießt das so geschmolzene Kalihydrat auf eine Silberplatte aus. Die weingeistige Lösung färbt sich gewöhnlich während des Verdampfens braun, durch eine organische braun gefärbte Säure, die aus dem Weingeist unter Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und des Kali gebildet wird und mit dem Kali in Verbindung bleibt Sobald aber das Kali schmilzt, wird es völlig farblos; die organische Säure wird zerstört; die aus ihr gebildete Kohlensäure bleibt bei dem Kali zurück.

Das so gereinigte Kalihydrat enthält demzufolge stets etwas kohlensaures Kali, es ist aber frei von schwefelsaurem Kali und von Chlorkalium. Wollte man auch diese Kohlensäure vollständig entfernen, so müßte man das Kali noch einmal in Wasser lösen und wieder mit etwas Kalkmilch sieden lassen. Man bewahrt dann die erkaltete Flüssigkeit mit dem Kalk in wohl verstopften Flaschen auf. Die Spuren von Kalk, welche in solch einer Lösung zurückbleiben, lassen sich durch Zusatz von ein paar Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali leicht niederschlagen.

§ 434. Der Kalk entzieht nur dann dem kohlensauren Kali leicht die Kohlensäure, wenn die Lösung verdünnt ist, wodurch man freilich nur eine verdünnte Auflösung von Kalihydrat erhält, die stark abgedampft werden muß, um das letztere in fester Form zu erhalten. Löst man das kohlensaure Kali nur in wenig Wasser auf, so läßt sich demselben selbst durch sehr langes Kochen mit überschüssigem Aetzkalk die Kohlensäure nicht entziehen. Man kann sogar dem kohlensauren Kalk durch Kochen mit einer sehr concentrirten Kalilösung die Kohlensäure fast vollständig entziehen.

Nach den Aequivalentgewichten sollte 1 Aequivalent Kalk $CaO = 356$ genügen zur Zersetzung von 1 Aeq. kohlensaurem Kali, $KO + Co^2 = 865$; die Erfahrung ergiebt indessen, daß man, um die vollständige Zersetzung rasch auszuführen, mindestens doppelt soviel Kalk bedarf, als die Theorie erfordert.

Man gebraucht um so mehr Kalk, je concentrirter die Auflösung des kohlensauren Kali ist.

Das Kalihydrat, kaustisches Kali oder Aetzkali genannt, bildet weiße undurchsichtige Massen von krystallinischem Bruch. Seine

Dichte beträgt ungefähr 2, 1. Es schmilzt beim Dunkelrothglühen und verflüchtigt sich in der Weißglühhitze unzersetzt. Das Hydratwasser läßt sich vom Kali nur dadurch trennen, daß man ihm eine kräftigere Säure darbietet, mit der sich das Kali verbinden kann.

§ 435. Um die Wassermenge im Kalihydrat durch den Versuch zu bestimmen, wägt man eine gewisse Menge des Hydrates in einem wohl bedeckten Platintiegel rasch ab, um möglichst zu vermeiden, daß es während der Wägung noch Wasser anzieht. Man schüttet dann etwas Wasser hinzu, um das Kali eben aufzulösen, worauf man vorsichtig Schwefelsäure in geringem Ueberschusse zusetzt. Das gebildete schwefelsaure Kali wird zur Trockne verdampft, wobei man sorgfältig jeden Verlust durch Spritzen vermeidet. Der trockne Rückstand wird stark rothgeglüht, um alle freie Schwefelsäure zu verjagen und neutrales schwefelsaures Kali zu erhalten ($KO+SO^3$). Man wägt den erkalteten Tiegel wieder; gesetzt das gefundene Gewicht des schwefelsauren Kali sei P, das des angewandten Kalihydrates sei p. Bei bekannter Zusammensetzung des schwefelsauren Kali würden wir die Menge q des im Gewichte P von schwefelsaurem Kali enthaltenen wasserfreien Kali leicht berechnen können und daraus schließen, daß in dem Gewichte p von Kalihydrat ein Gewicht q wasserfreies Kali und folglich (p—q) Wasser enthalten ist.

Wäre uns aber die Zusammensetzung des schwefelsauren Kali unbekannt, so würden wir sein Gewicht P in Wasser lösen, den Tiegel wiederholt mit destillirtem Wasser ausspülen, um nichts zu verlieren, und die mit ein paar Tropfen Chlorwasserstoffsäure leicht angesäuerte Lösung zum Sieden erhitzen, worauf eine Lösung von Chlorbaryum im Ueberschuß zugesetzt wird. Bei solchem Verfahren setzt sich der gefällte unlösliche schwefelsaure Baryt leicht ab. Man wäscht denselben auf einem kleinen Filter genau aus und wägt den getrockneten und geglühten Niederschlag sammt der Asche des bei Luftzutritt verbrannten Filters. Da wir die Zusammensetzung des schwefelsauren Baryts als bekannt voraussetzen dürfen, so findet sich aus dem gefundenen Gewichte desselben auch sogleich die Zusammensetzung des schwefelsauren Kali; wollte man aber

auch die des schwefelsauren Baryts bestimmen, so finden sich dafür schon oben (§ 135) die nöthigen Angaben.

So ergiebt sich, daß 100 Th. Kalihydrat 16,0 Th. Wasser enthalten, dies entspricht nach Aequivalenten:

1 Aeq.	Kali	590,00	83,99
1 „	Wasser	112,50	16,01
1 „	Kalihydrat . .	702,50	100,00

§ 436. Obiges Kalimonohydrat löst sich in Wasser unter Wärmeentwickelung auf. Diese Wärmeentwickelung zeigt an, daß hier keine einfache Auflösung statt findet, weil dann nach der allgemeinen Regel eine Abkühlung der Flüssigkeit eintreten würde. Das Monohydrat bindet nämlich noch 4 Aeq. Wasser und die hiebei freiwerdende Wärme ist bedeutender als die bei der Auflösung gebundene Wärme. Löst man das Monohydrat in wenig heißem Wasser auf und läßt man dann die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche erkalten, so erhält man Krystalle von Kalipentahydrat, $KO+5HO$; was also 5 mal so viel Wasser enthält, als das Kalimonohydrat. Dieses zweite Hydrat löst sich in Wasser unter Kälteentwickelung.

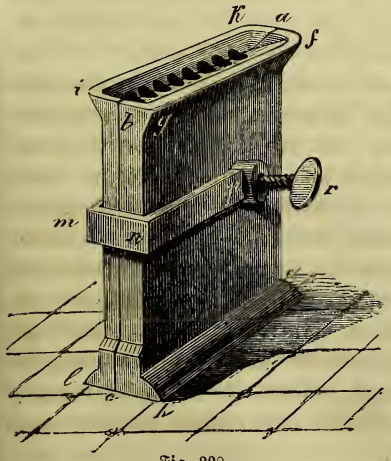


Fig. 308.

Das Kalihydrat ist an freier Luft zerfließlich; mit dem Wasser zieht es zugleich auch Kohlensäure an; so bildet sich eine syrupdicke

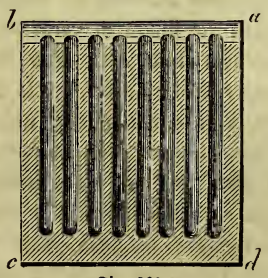


Fig. 309.

Lösung von einfach kohlensaurem Kali, aus der sich durch fortgesetzte Anziehung von Kohlensäure endlich Krystalle von doppelt kohlensaurem Kali absetzen.

§ 437. Da das Kali alle thierischen Substanzen angreift und auflöst, so wendet man es in der Chirurgie zum Aetzen an. Man nennt es deshalb Aetzstein oder Aetzkali und gießt es zu diesem Behufe gewöhnlich in dünne Stangen aus. Man bedient sich hiezu einer kleinen broncenen Form, die aus den beiden Stücken abcdefgh und abcdikl besteht, welche fest aneinander gelegt werden, wenn das Kali ausgegossen werden soll und wieder getrennt werden, um die gegossenen kleinen Cylinder von Kali wieder herauszunehmen. In Fig. 308 sieht man die Form, in der beide Theile zusammen gelegt sind. Fig. 309 zeigt die eine Hälfte derselben getrennt.

Kohlensaures Kali.

§ 438. Kali und Kohlensäure verbinden sich mit einander in drei verschiedenen Verhältnissen und bilden so mit einander ein neutrales Salz ($KO+CO^2$), ein anderthalb kohlensaures Salz ($KO+\frac{3}{2}CO^2$) und zweifach kohlensaures oder doppelt kohlensaures Salz ($KO+2CO^2$).

Neutrales kohlensaures Kali. ($KO+CO^2$). — Dieses Salz wird gewöhnlich aus der Asche der Pflanzen gewonnen. Der Saft der Pflanzen enthält mehrere lösliche Salze und hauptsächlich Kali- und Natronsalze mit organischen Säuren, welche stets aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Wenn man die Pflanzen verbrennt, so werden die organischen Säuren zerstört und Kali und Natron bleiben in der Asche als kohlensaure Salze zurück. Die Asche der Pflanzen enthält indessen noch mehrere andere Salze, namentlich Chlorkalium und Chlornatrium, schwefelsaures Kali oder Natron; ferner Magnesia und Kalk, als kohlensaure und als phosphorsaure Salze. Die Meerstrandspflanzen enthalten vorzüglich Natron, während die Gewächse des Binnenlandes meistens Kali enthalten und deshalb zur Gewinnung des kohlensauren Kali dienen.

Man behandelt die Asche mit Wasser, wodurch die kohlensauren und schwefelsauren Salze von Kali und Natron, sowie Chlorkalium und Chlornatrium gelöst werden. Es bleibt ein ungelöster Rückstand von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, mit kieselsaurer Thonerde gemengt. Die erhaltene Lösung, die im gemeinen Leben den Namen Lauge oder Aschenlage führt, wird zur Trockne verdunstet. Dieser Rückstand kommt unter dem Namen rohes kohlensaures Kali oder rohe Pottasche in den Handel.

Die Gewichtsmengen von Asche, welche man aus den verschiedenen Pflanzen erhält, sind nach deren Natur verschieden, so wie nach dem Boden, auf dem sie gewachsen sind. Kräuter geben mehr Asche, als holzige Gewächse. Auch die verschiedenen Theile eines Gewächses liefern sehr verschiedene Mengen von Asche; die Blätter geben mehr Asche, als die Zweige, und die Rinde mehr als der innere Stamm.

Die Fabrikation der Pottasche kann nur in den Ländern vortheilhaft betrieben werden, wo das Brennmaterial sehr billig ist und die Gewächse nur verbrannt werden, um ihre Asche zu dieser Fabrikation zu verwenden. Man benutzt die Pflanzenasche überall, sei es als Dünger für den Ackerbau, oder sei es zur Bereitung der Auflösungen von unreinem kohlensauren Kali, der sogenannten Aschenlauge, die man zum Waschen des Leinenzeugs benutzt. Fast alle rohe Pottasche, die technisch verwandt wird, kommt aus Rußland oder aus Amerika. Die Zusammensetzung des rohen kohlensauren Kali ist sehr veränderlich. Da ihr Werth für die meisten Zwecke von der Menge des in ihr enthaltenen kohlensauren Alkali abhängt, so ist es für den Techniker wichtig, rasch aus der Menge desselben in der Pottasche ihren Werth bestimmen zu können. Weiter unten werden wir im Einzelnen die Methode auseinander setzen, nach der man dies ausführt.

Die rohe Pottasche pflegt 60—80 Procent kohlensaures Kali und Natron zu enthalten; das Uebrige ist Chlorkalium, schwefelsaures und sehr wenig kieselsaures Kali. Eine gereinigte Pottasche, die nur 2—3 Procent fremdartige Bestandtheile enthält, gewinnt man so: die rohe Pottasche wird mit ihrem gleichen Gewichte kalten Wassers mehrere Tage unter öfterem Umrühren

stehen gelassen. Die schwer löslichen fremden Salze, wie das schwefelsaure Kali und das Chlorkalium, bleiben dabei größtentheils ungelöst zurück. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird abgedampft, bis sich aus ihr kleine Krystalle ausscheiden und dann erkalten gelassen, wobei man, um die Bildung größerer Krystalle zu vermeiden, die Flüssigkeit fleißig umrührt. Nach dem völligen Erkalten gießt man das ganze auf einen Spitzbeutel, wodurch die Krystalle des kohlensauren Kali zurückgehalten werden, die man dann mit einer gesättigten Lösung von reinem kohlensaurem Kali abspült.

Noch reiner erhält man das kohlensaure Kali durch Zersetzung des gereinigten Weinsteins, des zweifach weinsauren Kali, bekannt unter dem Namen: Cremor tartari, durch Glühen in einem eisernen Tiegel. Dabei bleibt ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle zurück, welches unter dem Namen: schwarzer Fluß, zu mehreren Zwecken angewandt wird. Man zieht daraus mit Wasser das kohlensaure Kali aus und verdampft die filtrirte Flüssigkeit zur Trockniß. Bisweilen bereitet man das kohlensaure Kali auch auf die Weise, daß man ein Gemenge von 1 Theil doppeltweinsaurem Kali mit 2 Th. Salpeter in kleinen Portionen in einen glühenden gußeisernen Tiegel einträgt; dabei wird die Kohle der Weinsäure durch den Sauerstoff des Salpeters vollständig verbrannt, so daß dann eine weiße Salzmasse zurückbleibt, die man oft weißen Fluß nennt. Es ist darin jedoch stets etwas salpetrigsaures Kali enthalten, wenn man nicht mehr Weinstein anwendet; in letzterem Falle erhält man indessen stets etwas Cyankalium.

Am sichersten erhält man das reine kohlensaure Kali mittelst Zersetzung des zweifach oxalsauren Kali, welches durch mehrmalige Krystallisation gereinigt ist, durch Glühen in einem Platintiegel.

Das kohlensaure Kali ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfließlich an feuchter Luft. Seine wäßrige Lösung reagirt stark alkalisch. Die aus einer heißgesättigten Lösung abgesetzten Krystalle enthalten 20% Wasser; ihre Formel ist:

$$KO + CO^2 + 2HO.$$

§ 439. Doppelt kohlensaures Kali. $KO + 2CO^2$. (Kalibicarbonat.) — Dies Salz wird erhalten durch Sättigung einer concentrirten Auflösung von neutralem kohlensauren Kali mit Kohlensäure; das doppelt kohlensaure Kali scheidet sich dann in Krystallen aus. Im Großen benutzt man hiezu die Kohlensäure, die sich bei der Gährung von Most oder andern zuckerhaltigen Flüssigkeiten entwickelt, oder auch diejenige, welche in manchen Gegenden aus der Erde hervorströmt.

Das doppelt kohlensaure Kali löst sich in 4 Theile kaltem Wasser; seine Krystalle enthalten 9% Wasser; ihre Formel ist: $(KO+2CO^2)+HO$. Durch Erhitzen läßt sich ihnen leicht ihr Wasser nebst der Hälfte ihrer Kohlensäure entziehen, so daß neutrales kohlensaures Kali zurückbleibt.

Untersuchung der käuflichen Pottasche.

§ 440. Die rohe Pottasche kommt im Handel von sehr verschiedener Zusammensetzung vor; ihr Werth hängt natürlich von der Menge des in ihr enthaltenen kohlensauren Kali ab. Aus diesem Grunde ist es für den Käufer höchst wichtig, genaue und rasch ausführbare Mittel zu haben, um den Handelswerth der käuflichen Pottasche zu bestimmen.

Das hiezu angewandte Verfahren gründet sich auf die alkalische Reaktion des kohlensauren Kali gegen Lakmustinktur, und auf den Uebergang der Farbe dieser Tinktur in die hellrothe, der Zwiebelhaut ähnliche Farbe, sobald sie sich mit einer freien stärkeren Säure in Berührung findet, während Kohlensäure, in welchem Ueberschuß sie auch zugegen sein mag, nur die weinrothe Farbe hervorzubringen vermag.

Um den procentischen Gehalt eines rohen Alkali's an alkalischer Substanz zu bestimmen, nimmt man einerseits eine gewisse Menge Säure, die man in 100 Th. theilt; andererseits nimmt man von dem zu prüfenden Alkali eine solche Gewichtsmenge, wie man von demselben nöthig haben würde, wenn es ganz rein wäre, um jene 100 Th. Säure genau zu sättigen. Die Anzahl der zur

Sättigung eines unreinen Alkali erforderlichen Säuretheile drückt den Alkaligehalt desselben in Procenten aus.

Die hiezu gewöhnlich angewandte Säure ist Schwefelsäure. Man pflegt als Einheit 5 Gramm der höchst concentrirten Säure SO^3+HO anzuwenden, die man dann aber mit soviel Wasser verdünnt, daß die Mischung 100 halbe Cubikcentimeter beträgt. Um 1 Aeq. Schwefelsäure oder $SO^3+HO=612{,}5$, zu zersetzen, wird 1 Aeq. reines wasserfreies Kali, $KO=590{,}0$ erfordert.

Folglich ergiebt sich die zur Sättigung von 100 Theilen unserer sauren wäßrigen Mischung oder von 5 Gr. Schwefelsäurehydrat erforderliche Menge von reinem wasserfreien Kali aus folgender Proportion:

$$612{,}5 : 590{,}0 = 5{,}000 : x,$$

$$\text{also } x = 4^{gr}{,}816.$$

Bestimmt man nun also die Zahl der Hunderttheile der Säure, die von $4^{gr}{,}816$ irgend einer Pottasche gesättigt werden, so muß diese Zahl den Gehalt der rohen Pottasche an reinem wasserfreien Kali in Procenten angeben.

Die Bereitung der hiezu angewandten verdünnten Schwefelsäure, der sogenannten „Normalsäure" erfordert besondere Vorsicht. Die käufliche concentrirte Schwefelsäure ist niemals möglichst concentrirt und dabei oft auch sehr unrein; die käufliche reine rectificirte Schwefelsäure ist zwar als rein von fremden Beimengungen zu betrachten, aber sie enthält stets etwas mehr Wasser als einem Aequivalente entspricht. Es ist deshalb vorzuziehen, die käufliche Säure in dem früher beschriebenen Apparate (§ 134) zu destilliren, wobei man das zuerst übergehende Viertel, als zu wasserhaltig, bei Seite stellt, und nur die beiden mittleren Viertel zur Bereitung der Normalsäure getrennt auffängt. Man thut bei dieser Destillation zweckmäßig etwas schwefelsaures Eisenoxydul in die Retorte, um die etwa in der Säure enthaltenen Oxyde des Stickstoffs zu zerstören.

Man wägt nun von dieser Säure genau 100 Gr. in einem Kölbchen ab. Man füllt ferner ein Glas A (Fig. 310), welches bis zu dem auf dem Halse eingravirten Striche α gefüllt, gerade

Fig. 310.

l Liter kaltes Wasser faßt, ungefähr bis zur Hälfte mit Wasser, versetzt dieses durch Schütteln in eine kreisende Bewegung und gießt dann die eben abgewogene Schwefelsäure langsam in das Wasser, so daß sich die Säure rasch mit dem Wasser mischt. Das entleerte Säure-Kölbchen wird dann mit Wasser mehrmals nachgespült und dies Spülwasser jedesmal in das Glas A gegossen; endlich füllt man dies letztere bis zum Striche α genau an, sobald die Mischung die Temperatur der Umgebung angenommen hat; die letzteren Portionen Wasser setzt man vorsichtig mit einer Pipette zu. Die so zubereitete Normal-Säure wird in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Zur Prüfung der Pottasche bedarf man noch einer blauen Auflösung von Lakmus und eines damit blaßblau gefärbten Papiers. Man löst also etwa zwei oder drei kleine Lakmustäfelchen in einem Deciliter kochenden Wassers auf und filtrirt die blaue Tinktur; mit ihr bestreicht man mittelst eines Pinsels feines Briefpapier auf einer Seite. Das trockne Papier muß eine sehr blaßblaue Farbe haben; sollte sie nicht deutlich genug sein, so überstreicht man das Papier noch einmal, vermeidet aber eine zu intensive Färbung, weil sie die gehörige Empfindlichkeit gegen saure Reactionen hindern würde.

Man nimmt nun von verschiedenen Stellen aus der zu prüfenden Pottasche mehrere Stückchen, so daß man eine Probe bekommt, von der man wohl annehmen kann, daß sie ebenso zusammengesetzt ist, wie die ganze Masse. Von der zerriebenen und gemischten Probe wägt man nun genau $48^{gr},16$ ab und löst sie in soviel Wasser auf, daß das Volum der Lösung gerade ½ Liter beträgt.

Um diese Auflösung bequem machen zu können, bringt man die abgewogene Pottasche in ein cylindrisches Gefäß B (Fig. 311), welches, um die Flüssigkeit leicht ohne Verlust ausgießen zu können, einen Ausgußschnabel haben muß. Andererseits hat man einen Cylinder C (Fig. 312), der bis zum Strich C ½ Liter faßt; man füllt ihn halb mit Wasser und entleert dasselbe wieder

Fig. 311.

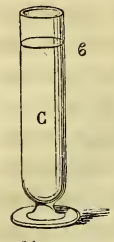


Fig. 312.

in das Glas B; um die Lösung zu fördern, rührt man Alles mittelst eines Glasstabes gut durch einander. Bleibt ein beträchtlicher Rückstand unlöslich zurück, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter direkt in den Cylinder C. Man spült das Gefäß B wiederholt mit kleinen Portionen Wasser nach, was man jedesmal auf dasselbe Filter schüttet. Wenn dann das Filter gut ausgewaschen ist, so fügt man mit einer Pipette direkt soviel Wasser in den Cylinder C hinzu, daß die Flüssigkeit genau bis zum Striche C steht. Das Auge des Arbeiters muß sich hiebei, während der Cylinder auf einem horizontalen Tische steht, im Niveau des Striches C befinden.

So erhält man die $48^{gr},16$ rohe Pottasche in ½ Liter Flüssigkeit gelöst. Nimmt man also $\frac{1}{10}$ dieses Volums, nämlich 50 Cubikcentimeter, so hat man die Flüssigkeitsmenge, welche $4^{gr},816$ Pottasche entspricht. Hiezu bedient man sich einer Pipette D (Fig. 313), welche 50 Centimeter faßt, wenn sie bis zum Striche γ gefüllt wird. Um die Pipette zu füllen, taucht man ihre Spitze a in die alkalische Lösung und läßt die Flüssigkeit durch Saugen in sie aufsteigen bis über den Strich γ. Man verschließt dann die Oeffnung mit dem Finger und läßt durch kurzes Oeffnen langsam soviel Flüssigkeit ausfließen, daß sie genau bis zum Striche γ steht. Den anhängenden letzten Tropfen von Flüssigkeit streift man von der Spitze a der Pipette an der Wand des Cylinders C ab.

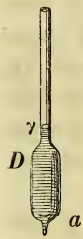


Fig. 313.

Man läßt nun den Inhalt der Pipette in ein Cylinderglas C (Fig. 314) ausfließen; den letzten Tropfen bringt man durch Hineinblasen ebenfalls dazu. Die Flüssigkeit wird durch ein wenig Lakmustinktur deutlich blau gefärbt und darauf mit der Normalsäure gesättigt.

Fig. 314.

Um die Normalsäure abzumessen, bedient man sich eines kleinen besonderen gläsernen Apparates, der sogenannten Bürette. Diese besteht aus einem Glasrohr ab (Fig. 315), von 12—14 Millimeter innerem Durchmesser, worauf dicht über dem

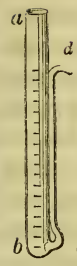


Fig. 315.

Boden ein viel engeres Rohr cd festgelöthet ist, was in seiner Hauptlänge dem ersten parallel aufwärts und nur an seinem oberen Ende wieder schnabelförmig umgebogen ist. Dieser kleine Cylinder ist in halbe Cubikcentimeter getheilt, die Theilungen werden auf das große Rohr ab aufgetragen, aber in umgekehrter Ordnung, indem oben, statt 100 Null steht und die Zahlen also nach unten zunehmen; diese Einrichtung gewährt den Vortheil, daß man die Anzahl der verbrauchten Theilungen sogleich ablesen kann. Damit die Flüssigkeit beim Ausgießen nicht an der Glaswand hinabrinnt, bestreicht man den unteren Rand des Schnabels *a* der Bürette auf der Außenseite mit ein wenig Talg.

Man füllt die Bürette bis zum Nullpunkte mit der Normalsäure; indem man nun mit der rechten Hand die Bürette und mit der linken das Gefäß **E** hält, worin sich die blaue alkalische Flüssigkeit befindet, gießt man die Säure in die alkalische Lösung, wobei man dem Gefäße **E**, um die Flüssigkeiten rasch zu mischen, eine rotirende Bewegung ertheilt. Um die Aenderungen der Farbe leichter schätzen zu können, hält man das Glas **E** über ein Blatt weißes Papier.

Die ersten Mengen der zugesetzten Säure bringen in der Flüssigkeit keine bedeutende Aenderung hervor. Hat man dann etwas mehr als die Hälfte der zur Sättigung nöthigen Säure zugesetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine weinrothe Farbe an. Man setzt die Säure dann nur tropfenweise zu und hört sogleich auf, sobald die Flüssigkeit zwiebelroth wird. Man liest auf der Bürette den Theilstrich ab, bis zu dem die Säure noch steht. Gesetzt dieser sei 55, so erhält die rohe Pottasche 55 Procent reines Kali.

Man betrachtet diesen ersten Versuch indessen zweckmäßig nur als eine Annäherung, weil man bei einer Wiederholung des Versuchs einen viel höheren Grad von Genauigkeit erreichen kann. Man bringt wieder 50 Cubikcentimeter der alkalischen Lösung mit der Pipette **D** in das Glas **E**, setzt dann unmittelbar 50—52 Theilungen Normalsäure hinzu; nachdem man das Gemenge gut

umgerührt hat, fügt man soviel Lakmustinktur hinzu, als erforderlich ist, um die nöthige Färbung hervorzubringen. Man setzt nun höchst vorsichtig mehr Normalsäure hinzu, und bestimmt so sehr genau den Moment der Sättigung. Da der Schnabel der Bürette einen kleinen Durchmesser hat, so kann man leicht Tropfen für Tropfen fallen lassen, wobei man sich überzeugen kann, daß stets ziemlich dieselbe Anzahl von Tropfen einer Theilung an der Bürette entspricht. Gesetzt, daß z. B. 5 Tropfen einer Theilung entsprechen, so kann man durch Zählen der Tropfen die einzelnen Theilungen noch in Fünftel theilen. Indem man nun die Probesäure tropfenweise zusetzt, rührt man die Flüssigkeit nach Zusatz jedes Tropfens mit einem Glasstabe um und macht mit seinem benetzten unteren Ende einen Strich auf einen Streifen Lakmuspapier. So fährt man fort, bis nach Zusatz des letzten Tropfens die zwiebelrothe Farbe hervortritt. Man bemerkt nun die Anzahl der zugesetzten Theilungen und Tropfen. Gesetzt man habe 53 volle Theilungen und 3 Tropfen verbraucht, so ist diese Menge von 53,6 Theilungen etwas größer, als die zur genauen Neutralisation erforderliche Quantität; denn die ersten überschüssig zugesetzten Tropfen Säure ändern nicht unmittelbar die Farbe der Lakmustinktur, sondern es wird dazu eine gewisse Zeit erfordert. Es ist aber leicht die Zahl der überschüssig zugesetzten Säuretropfen zu bestimmen. Da man nach dem Zusatz jedes Tropfens mit der Flüssigkeit einen Strich auf das Lakmuspapier gemacht hat, so zeigt sich da, wo bereits überschüssige Säure vorhanden war, nach einiger Zeit die Röthung des blauen Lakmuspapiers. Gesetzt, die Striche seit Zusatz der vier letzten Tropfen hätten sich geröthet und wären also überschüssig zugesetzt, so hätten wir sie von der oben bemerkten Zahl abzuziehen, so daß sich dann der Gehalt der rohen Pottasche an reinem Kali von 53,6% auf 52,8% reducirt.

§ 441. Wird ganz kaustisches Kali mit Normalsäure gesättigt, so verwandelt sich das Blau des Lakmus sogleich in das helle Zwiebelroth, sobald die Säure etwas vorwaltet.

Bei der Sättigung des in einer hinreichenden Menge Wasser gelösten neutralen kohlensauren Kali entwickel sich, wenn die Flüssigkeit beständig umgerührt wird, während des Zusatzes der ersten

Hälfte der Säure, keine Kohlensäure; indem diese nämlich aus einem Theile des neutralen kohlensauren Kali ausgeschieden wird, verbindet sie sich sogleich mit einem andern noch unzersetzten Theile von kohlensaurem Kali und bildet damit doppeltkohlensaures Kali, so daß die Flüssigkeit noch ihre blaue Farbe behält. Bei weiterem Zusatz, wenn kein neutrales kohlensaures Kali mehr in der Flüssigkeit enthalten ist, und also die Zersetzung des doppeltkohlensauren Kali beginnt, wird durch die freie Kohlensäure das Lakmus weinroth gefärbt; erst wenn auch das doppeltkohlensaure Kali vollständig zersetzt ist, geht die weinrothe Farbe in die hell zwiebelrothe über, sobald die Schwefelsäure im geringsten Ueberschusse vorhanden ist.

Bei der Sättigung von doppeltkohlensaurem Kali mit Schwefelsäure verändert sich das Blau des Lakmus auf Zusatz der ersten Tropfen von Schwefelsäure in Weinroth, weil in diesem Falle sogleich Kohlensäure in Freiheit gesetzt wird.

§ 442. Auf die obige Weise läßt sich auch sehr genau die Menge von Alkali bestimmen, welche eine Pottaschenlösung im Liter enthält. Man braucht nur mit der Pipette 50 Cubikcentimeter der Auflösung herauszunehmen und mit der Normalsäure zu sättigen. Gesetzt man hätte dazu 42 Theilungen der Bürette verbraucht, so kann man sagen, 50 Cubikcentimeter der Pottaschenlösung enthalten $4^{gr},816 \times 0,42 = 2^{gr},02$ Kali, also im Liter $40^{gr},4$.

Salpetersaures Kali.

§ 443. Das salpetersaure Kali, im Handel gewöhnlich Salpeter genannt, findet sich in der Natur gebildet vor. Man kann es direkt durch Sättigung der Salpetersäure mit Kali erhalten. Beim Verdampfen der Auflösungen des Salpeters erhält man prismatische Krystalle, die meistens gereift erscheinen, weil sie aus der Anhäufung zahlreicher Individuen hervorgehen. Diese Prismen sind wasserfrei, ihre Formel ist also: $KO + NO^5$.

Das salpetersaure Kali schmeckt kühlend salzig, etwas bitter. Seine Dichtigkeit ist 1,933. Beim Erhitzen schmilzt es bei etwa 350° sehr dünnflüssig; beim Erkalten erstarrt es zu einer glasigen

Masse. Bei gesteigerter Hitze verwandelt es sich, unter Entwicklung von reinem Sauerstoffgas, in salpetrigsaures Kali ($KO+NO^3$). Bei noch höheren Temperaturen zersetzt sich auch das salpetrigsaure Kali; unter Entwicklung eines Gemenges von Sauerstoffgas und Stickgas bleibt im Rückstande kaustisches Kali mit Kaliumsuperoxyd gemengt zurück (KO mit KO^3).

Die Auflöslichkeit des salpetersauren Kali in Wasser nimmt mit der Temperatur sehr rasch zu:

100 Theile Wasser lösen bei	0° ..	13,32	salpetersaures Kali.
" " " " "	18° ..	29,00	" "
" " " " "	45° ..	74,60	" "
" " " " "	97° ..	236,00	" "

Eine heiß gesättigte Lösung muß danach beim Erkalten den größten Theil des aufgelösten Salzes absetzen.

Schmelzendes salpetersaures Kali wirkt als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Auf glühende Kohlen geworfen schmilzt es und befördert dann lebhaft die Verbrennung der Kohle an den Stellen, wo sie mit dem Salpeter in Berührung kommt. Eine Mischung von Salpeter und Schwefel verbrennt, in einen glühenden Tiegel geworfen, sehr lebhaft unter großer Lichtentwickelung. Dabei bildet sich schwefelsaures Kali. Wegen dieser Wirkungsweise des salpetersauren Kali benutzt man den Salpeter oft als ein Oxydationsmitlel, z. B. um aus Selen selensaures Kali oder um aus arseniger Säure arsenikfaures Kali zu bereiten. Das salpetersaure Kali macht einen Bestandttheil des Schießpulvers aus.

§ 444. Wie oben erwähnt, kommt der Salpeter natürlich gebildet vor. In mehreren heißen Ländern, vorzüglich in Indien und Aegypten bildet er an der Oberfläche des Bodens nach der Regenzeit reichliche Ausblühungen oder Efflorescenzen. Man hebt dann die oberste Erdschicht ein paar Centimeter dick ab und laugt sie mit Wasser aus. Die so erhaltene Lösung läßt man in großen Behältern durch die Sonnenwärme verdampfen, wodurch eine beträchtliche Menge von Salpeter in großen Krystallen erhalten wird, der dann als „roher indischer Salpeter" in den Handel kommt. Die Mutterlaugen, die noch reich sind an salpetersaurem Kalk und salpetersaurer Magnesia werden weggegossen, obgleich

sich durch Zusatz von Kalisalzen aus ihnen noch eine beträchtliche Menge von Salpeter gewinnen ließe.

Auch in gewissen natürlichen Grotten wird eine beträchtliche Menge von Salpeter gewonnen. So giebt es auf der Insel Ceylon zahlreiche Grotten, an deren Wänden alljährlich Salpeter ausblüht und gewonnen wird, indem man die äußerste Schicht des Gesteins mit der Spitzhaue abhaut und die zerkleinerte Masse mit Wasser auszieht. Durch Verdampfen der Lösung erhält man dann den Salpeter.

§ 445. Um den Salpeter künstlich darzustellen, ahmt man die Verhältnisse nach, welche vermuthlich auch in der Natur die Bildung dieses Salzes bedingen. Die künstliche Bereitung des Salpeters besteht immer darin, daß man stickstoffhaltige thierische Substanzen mit kohlensauren Salzen mischt, wozu meist natürlicher kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia im möglichst fein zertheilten Zustande dienen, denen man, wenn man sie haben kann, auch kohlensaure Alkalien zusetzt. Man überläßt ein solches Gemenge mehrere Jahre der Einwirkung der Luft, wobei sich salpetersaure Salze, hauptsächlich von Kalk und Kali bilden; durch einen passenden Zusatz von Kalisalzen sucht man dann alle Salpetersäure an Kali zu binden und als Salpeter zu gewinnen. Die Einrichtung solcher künstlicher Salpeterberge ist folgender Art:

Auf eine wasserdichte Tenne, die aus Lehm besteht und unter einem Dache liegt, bringt man möglichst locker die kalkhaltige Erde, gewöhnlich mit Pflanzenerde und Mist gemengt. Man begießt diese Haufen mit Mistlake und Harn, und wendet sie öfters um. Oft setzt man ihnen Asche, selbst ausgelaugte Asche zu, oder auch kalihaltige Gebirgsarten, die in Verwitterung begriffen sind, wie z. B. Feldspathgesteine. Die Form, welche man diesen Haufen giebt, ist in verschiedenen Ländern verschieden. Eine der passendsten Einrichtungen ist die, daß man die Haufen mauerförmig aufschichtet, auf der einen Seite mit einer vertikalen Wand und auf der entgegengesetzten Seite terrassenförmig abfallend, wo dann jede Terrasse mit einer Rinne versehen ist, um die zum Begießen der Haufen dienenden Flüssigkeiten aufzunehmen. Die vertikale Wand wird dem in der Gegend herrschenden Winde oder demjenigen

zugekehrt, durch dessen Wirkung die Verdunstung am kräftigsten vor sich geht. Hieher ziehen sich durch Capillarwirkung allmählig die Flüssigkeiten, welche die Erde durchtränken und da die Verdunstung sehr rasch vor sich geht, so setzen sich hier die aufgelösten Salze ab, so daß sich diese Wand bald mit Efflorescenzen von Salpeter bedeckt. Sobald sich davon eine beträchtliche Menge auf der Wand angesammelt hat, so sticht man von der Wand eine Schicht von etwa 1 Decimeter Dicke ab und laugt diese Masse mit Wasser aus. Den unlöslichen Rückstand bringt man wieder auf die Haufen und zwar auf die Terrassen, so daß die Mauer ziemlich dieselbe Form behält. Man setzt diese Behandlung fort, bis der Haufen allmählig an die Grenze der wasserdichten Tenne vorgerückt ist. Er wird dann umgeworfen und von neuem an der anfänglichen Stelle aufgebaut.

Bisweilen läßt man auch wohl die Erde in Viehställen, vorzüglich in Schaafstellen, eine vorläufige Zubereitung erfahren. Dann ist der Boden der Ställe ein wasserdichtes Lehmpflaster, auf den man 2—3 Decimeter hoch die lockere kalkige Erde aufträgt, worauf dann die gewöhnliche Streu für das Vieh gebracht wird. Nachdem dies vier Monate im Stalle gelegen hat, nimmt man den Mist fort, wendet die Erde völlig um, bringt eine neue Schicht Erde darauf, etwa 2 Decimeter dick, worauf dann frische Streu kommt. Nach 4 Monaten wiederholt man die Arbeit; am Ende des Jahres sieht man die Vorbereitung der Erde als vollendet an.

Sie wird nun unter einem Schoppen etwa 1 Meter hoch aufgeschichtet; um die Masse lockerer und der Luft zugänglicher zu machen, schichtet man sie mit Stroh oder kleinen Reisern. Sie wird jeden Monat umgearbeitet. Gewöhnlich ist die Erde nach zwei Jahren zum Auslaugen geeignet.

Die Billigkeit des ostindischen Salpeters hat indessen in Europa meistens die künstliche Darstellung des Salpeters verdrängt.

§ 446. Ueber die Erklärung der Entstehung des natürlichen Salpeters sind die Chemiker noch nicht einig. Am Allgemeinsten nimmt man an, daß die in Zersetzung begriffenen thierischen Substanzen zu seiner Entstehung Anlaß geben und daß der Stickstoff, wie in künstlichen Salpetermauern, ausschließlich von jenen Stoffen

geliefert wird. Von Einigen wird aber auch angenommen, daß der Stickstoff und der Sauerstoff der Luft sich unter gewissen Umständen verbinden können, wie z. B. wenn sie poröse Steine durchdringend mit den kohlensauren Salzen kräftiger Basen in Berührung sind. Diese Ansicht ist aber bisher durch keinen direkten Versuch gestützt. Dieser Ansicht zufolge bildet sich bei der freiwilligen Zersetzung der thierischen Substanzen kohlensaures Ammoniak. Dieses Salz löste sich dann im Wasser auf, wo es mit Stickstoff und Sauerstoff in Berührung kommt, die das Wasser stets aus der Luft auflöst. Unter dem Einflusse dieses stark alkalischen kohlensauren Ammoniaks sollten sich Stickstoff und Sauerstoff mit einander zu Salpetersäure verbinden, die dann mit dem Ammoniak salpetersaures Ammoniak bildet. Das salpetersaure Ammoniak wirkte dann auf den kohlensauren Kalk und auf die kohlensaure Magnesia, wodurch wiederum kohlensaures Ammoniak gebildet würde, was auf diese Weise unbegrenzt oft zur Bildung von salpetersauren Salzen dienen könnte. Die leichte Flüchtigkeit des kohlensauren Ammoniaks (§ 387) würde dieser Umsetzung ein Ende machen. Uebrigens könnte das kohlensaure Ammoniak auch noch auf andere Weise salpetersaure Salze liefern, indem es selbst eine langsame Verbrennung erleidet auf Kosten des aus der Luft im Wasser absorbirten Sauerstoffs, wobei sich sein Stickstoff in Salpetersäure verwandeln würde. Andererseits wissen wir, daß das bei Gewittern fallende Regenwasser stets eine sehr kleine Menge salpetersaures Ammoniak enthält, welches wahrscheinlich in Folge der atmosphärischen Elektricität von theilweiser Verbrennung des Stickstoffs oder des Ammoniaks auf Kosten des Sauerstoffs der Luft herrührt, also unter ähnlichen Umständen entstanden wäre, wie wir die Bildung von Salpetersäure aus einem feuchten Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff durch den elektrischen Funken erfolgen sehen. Also könnte auch ein Theil des natürlichen Salpeters seine Salpetersäure einer solchen Verbrennung des Stickstoffs verdanken.

§ 447. Das Auslaugen der salpeterhaltigen Massen muß so geschehen, daß zweien Anforderungen dabei Genüge geleistet wird: einerseits muß der Salpeter möglichst vollständig ausgezogen

werden, ohne jedoch andererseits zuviel Wasser dazu anzuwenden, weil die Verdampfung des vielen Wassers die Gewinnung des Salpeters zu kostspielig machen würde. Man regelt das Auswaschen deshalb auf folgende Weise.

Gesetzt man hätte 1 Cubikmeter der rohen Masse, worin 40 Kilogr. Salpeter enthalten wären, in einen großen Bottich gebracht und 500 Liter Wasser darauf gelassen, wodurch die Masse vollständig getränkt wird und auch alle auflöslichen Bestandtheile gelöst werden. Nach 12 Stunden läßt man die Lauge abfließen, indem man die kleinen Löcher im Boden des Bottichs öffnet. Man erhält so etwa 250 Liter Lauge, die übrige wird in der Masse zurückgehalten. In den 250 Litern der Lauge A hat man also 20 Kilogr. Salpeter gewonnen. Man gießt auf die Masse von neuem 250 Liter frisches Wasser. Nach 12 Stunden läßt man ablaufen und erhält so wiederum 250 Liter einer Lauge B, die 10 Kilogr. Salpeter enthält. Durch neu aufgegossene 250 Liter Wasser gewinnt man wieder 250 Liter einer Lauge C, worin 5 Kilogr. Salpeter gelöst sind, u. s. w. Man hat also:

In	250	Litern	der	ersten	Lauge A . . .	20 Kilogr.
„	250	„	„	zweiten	„ B . . .	10 „
„	250	„	„	dritten	„ C . . .	5 „
„	250	„	„	vierten	„ D . . .	2,5 „
„	250	„	„	fünften	„ E . . .	1,25 „
„	250	„	„	sechsten	„ F . . .	0,63 „

Falls man nun das Auswaschen nicht weiter fortsetzt, so hat man dann in 1500 Litern Wasser 39,38 Kilogr. Salpeter gelöst. Hätte man dagegen direkt 1750 Liter auf einmal aufgegossen, so würde man in den 1500 Litern der abgelaufenen Flüssigkeit nur 34,3 Kil. aufgelöst haben.

Man gießt nun die Laugen A und B, also 500 Liter, worin 30 Kilogr. Salpeter sind, auf frischen Rohstoff in einen zweiten großen Bottich. Die nach 12 Stunden abgelassenen 250 Liter der Lösung A′ enthalten 35 Kilogr. Salpeter. Diese Lösung ist reich genug, um direkt verdampft werden zu können. Die in der Masse zurückgehaltenen 250 Liter Lauge enthalten auch 35 Kilogr. Salz gelöst; man gießt 250 Liter der Lauge C auf, die bereits

5 Kilogr. Salpeter enthält. Die nach 12 Stunden abgelassenen 250 Liter der Lauge B′ enthalten 20 Kil. Salpeter, diese Lauge ist also von derselben Stärke, wie die Lauge A vom ersten Bottich. Schüttet man nun 250 Liter der Lauge D auf, worin 2,5 Kil. Salpeter gelöst sind, so erhält man 250 Liter der Lauge C′ mit 11,25 Kilogr. Salpeter, also ein wenig stärker als die Lauge B des ersten Bottichs. Durch Aufgießen der 250 Liter der Lauge E, worin 1,25 Kilogr. Salpeter enthalten sind, erhält man nach 12 Stunden 250 Liter Lauge D′ mit 6,25 Kilogr. Salpeter, die man mit der Lauge C des ersten Bottichs vereinigt. Endlich geben die 250 Liter die Lösung F mit 0,63 Kil. Salpeter noch 250 Liter Lauge E′, worin 3,44 Kil. Salpeter enthalten sind. Zuletzt zieht man die Massen noch zweimal mit reinem Wasser aus, und erhält so in der Lauge F′ 1,72 Kilogr, und in G′ 0,86 Kil. Salpeter.

Mit den Laugen B′, C′, D′, E′, F′, G′ verfährt man dann ebenso wie vorher mit den Laugen A, B, C, D, E, F, G. Man bringt sie wieder in den ersten Bottich, der mit einer frischen Masse von Rohstoff angefüllt ist und verdampft stets nur solche Laugen, die in 250 Litern 35 Kil. Salpeter enthalten.

§ 448. Die Laugen aus jenen rohen Massen enthalten salpetersaures Kali, doch vorzüglich salpetersauren Kalk und salpetersaure Magnesia, ferner Chlornatrium und Chlorcalcium. Um alle Salpetersäure, an Kali gebunden, zu gewinnen, setzt man den Laugen eine gehörige Menge einer Lösung von kohlensaurem oder von schwefelsaurem Kali zu. Es scheidet sich dann kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk ab; wenn sich die Lauge geklärt hat, so zieht man sie in die Abdampfkessel ab. Sonst filtrirt man auch die rohe Lösung durch eine Lage von Holzasche, die sowohl kohlensaures, als auch schwefelsaures Kali zur Zersetzung der salpetersauren Salze von Kalk und Magnesia darbietet. Die Lösungen gehen sogleich sehr hell durch und können direkt verdampft werden.

Das Verdampfen geschieht in einem kupfernen Kessel (Fig. 316) bei Siedehitze. Das verdampfende Wasser wird durch Nachgießen von Lauge ersetzt, so daß der Kessel stets voll bleibt. Der Schaum, der sich hiebei in Masse bildet, wird mit einer Schaumkelle abgenommen und in Körbe gethan, die um den Kessel herum so

aufgestellt werden, daß die aus ihnen ablaufende Flüssigkeit wieder in den Kessel fließt. Es bilden sich im Kessel auch erdige Absätze, die durch einen sinnreichen Kunstgriff in einem kleinen Kesselchen aufgefangen werden, welches an einer Kette in die Mitte des Kessels herabhängt. Den Wänden des Kessels entlang steigt die Flüssigkeit in Folge der dort statt findenden Erwärmung in die Höhe, in der Mitte des Kessels dagegen sinkt sie herab. Im Mittelpunkte des Kessels sind die Bewegungen der Flüssigkeit am schwächsten. Die ausgeschiedenen erdigen Massen werden an den Wänden mit aufwärts geführt, darauf abwärts gegen den Mittelpunkt des Kessels, wo sie sich in dem kleinen dort ruhenden Kessel absetzen. Man zieht ihn von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit empor, läßt die darin enthaltene Flüssigkeit durch ein am Boden passend angebrachtes Loch abfließen, leert dann den Absatz aus und hängt ihn wieder im Mittelpunkte des Kessels auf. Bald wird die Lauge so concentrirt, daß die Abscheidung des Kochsalzes beginnt, indem dasselbe in höheren und niederen Temperaturen ziemlich gleiche Löslichkeit besitzt. Man zieht nun das Schmutzkesselchen u aus dem Kessel; das Chlornatrium setzt sich am Boden des Kessels ab, aus dem es mit einer Schaumkelle herausgezogen wird. Wenn dann ein Tropfen der Lösung auf einen kalten Körper getropft sogleich krystallinisch erstarrt, so nimmt man an, daß die Flüssigkeit hinlänglich concentrirt ist. Man läßt die Flüssigkeit dann ab in große Krystallisationsbehälter, worin man sie bis zum vollständigen Erkalten ruhig stehen läßt. Die größte Menge Salpeter scheidet sich nun in Krystallen aus; die Mutterlauge vereinigt man, wenn sie noch viel salpetersaure Salze enthält, mit den Laugen im Abdampfkessel, oder man gießt sie zu den rohen starken Laugen.

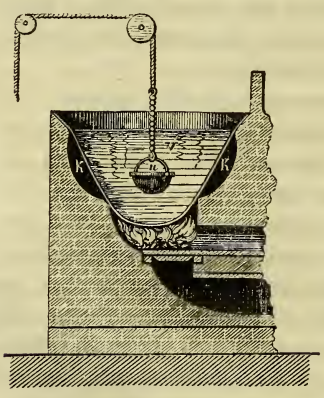


Fig. 316.

§ 449. Man findet es jetzt in den Fabriken vortheilhafter,

die salpetersauren Salze von Kalk und Magnesia durch schwefelsaures Natron zuerst in salpetersaures Natron zu verwandeln, und aus diesem mit Chlorkalium salpetersaures Kali darzustellen.

Man zerkleinert zu diesem Zwecke die salpeterhaltigen Massen in Stücke von der Größe einer Haselnuß, indem man sie zwischen gußeisernen ausgerieften Cylindern zerquetscht. Sie werden darauf nach der oben (§ 447) beschriebenen Methode ausgelaugt. Alle Laugen werden vereinigt in einem über dem Kessel angebrachten Bottich. Man setzt ihnen die nöthige Menge schwefelsaures Natron zu, um den salpetersauren Kalk zu zersetzen. Das schwefelsaure Natron kommt entweder aus den Salpetersäure-Fabriken, wo man salpetersaures Natron mit Schwefelsäure zersetzt, oder aus den Sodafabriken von der Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure. In beiden Fällen enthält das gewonnene schwefelsaure Natron freie Schwefelsäure, die man durch Kalk, welchen man in den Bottich einträgt, sättigt. Es bildet sich dort ein bedeutender Absatz von Gyps, nach dessen Abscheidung die helle Lauge in den Kessel gebracht wird; die auf dem Boden des Bottichs zurückbleibenden Absätze fügt man zu den salpeterhaltigen Rohstoffen und laugt sie auch mit ihnen aus.

Die Lauge wird im Kessel rasch zum Sieden gebracht und der dabei reichlich entstehende Schaum abgeschöpft und zweckmäßig abtropfen gelassen.

Wenn die Lösung gehörig concentrirt ist, läßt man sie zwei Stunden lang ruhig absetzen, und darauf klar abfließen in die Krystallisationsbehälter, wo der Salpeter während des Erkaltens krystallisirt.

Der so erhaltene Salpeter heißt: roher Salpeter. Er enthält 15—25% fremde Beimengungen, vorzüglich Chlornatrium und Chlorkalium. Man scheidet diese letzteren durch das Raffiniren ab.

§ 450. Die Raffinirung des Salpeters gründet sich darauf, daß die Auflöslichkeit des Salpeters mit der Temperatur sehr rasch zunimmt, während die des Chlorkalium und des Chlornatrium gleichzeitig nur unbedeutend wächst.

Man bringt in einen großen kupfernen Kessel (Fig. 317)

600 Liter Waſſer mit 1200 Kilogr. rohen Salpeter und erhitzt langſam bis zur Löſung des Salzes, worauf man dann allmählig mehr Salpeter einträgt, bis deſſen Geſammtheit 3000 Kil. beträgt. Man rührt die Maſſe beſtändig um, und nimmt den Schaum ab. Das angewandte Waſſer iſt genügend, um in der Hitze 3000 Kil. Salpeter zu löſen, aber nicht um alle die fremden Salze zu löſen, vorzüglich das dem Salpeter beigemengte Chlornatrium. Eine große Menge des letzteren, die ungelöſt am Boden des Keſſels liegen bleibt, kann dann mit Rechen herausgezogen werden.

Fig. 317.

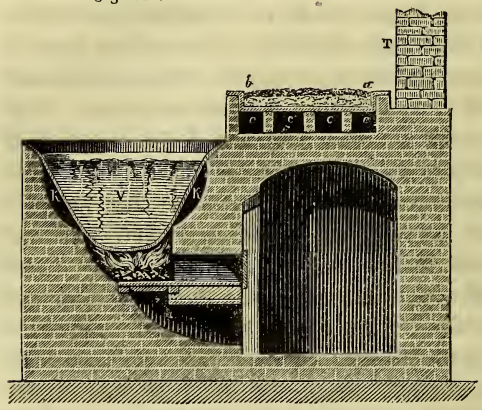
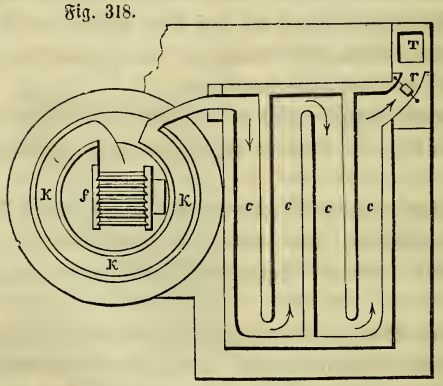


Fig. 318.

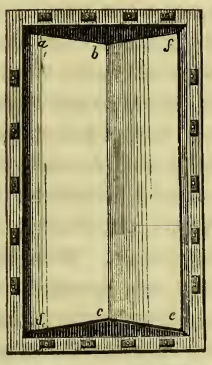


Man ſetzt nun in kleinen Portionen 400 Liter Waſſer zu, ſo daß die Flüſſigkeit nicht zu ſtark abgekühlt wird, worauf man eine Löſung von 1 Kilogr. Leim in heißem Waſſer zugießt und raſch ſtark umrührt. Die Leimlöſung miſcht ſich anfangs mit der Flüſſigkeit, der Leim bemächtigt ſich dann aber der in der Löſung enthaltenen organiſchen Subſtanzen, welche dieſe ſchleimig machen, dabei gerinnt er und wird dann als Schaum an der Oberfläche abgeſchieden. Der

Schaum wird sorgfältig entfernt; wenn die Lösung noch einige Zeit im Sieden erhalten ist, so wird sie völlig klar. Man entfernt das Feuer und läßt auf etwa 90° erkalten.

Man schöpft dann die heiße Flüssigkeit vorsichtig ab in den Krystallisationsbehälter, wobei man dieselbe im Kessel so wenig als möglich zu bewegen sucht, um nicht die am Boden abgesetzten Krystalle von Kochsalz aufzurühren. Der Krystallisationsbehälter ist ein großes flaches Becken, dessen Boden aus zwei geneigten Ebenen besteht, die in der Mitte eine Rinne bilden. Fig. 319 stellt den Grundriß dieses Behälters und Fig. 320 seinen Querdurchschnitt dar.

Fig. 319.



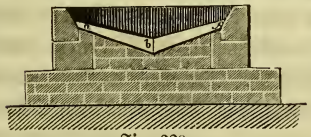


Fig. 320.

In Folge der Abkühlung beginnt nun die Krystallisation rasch. Rührte man nun die Lösung nicht um, so würden sich darin dicke aneinander liegende Salpeterkrystalle bilden, welche eine beträchtliche Menge von Mutterlauge, also auch von deren fremdartigen Salzen, zwischen einander einschließen und sehr schwer davon zu befreien sein. Stört man aber die Krystallisation durch fortwährendes Umrühren der Flüssigkeit, so bilden sich nur sehr kleine Prismen von Salpeter, die sich nicht fest an einander setzen können und sich durch Abspülen ihrer Oberfläche leicht von aller Mutterlauge befreien lassen. Man rührt deshalb die Flüssigkeit beständig mit Harken um und schiebt damit den ausgeschiedenen Salpeter an dem Rande des Krystallisationsbehälters herum; die davon abfließenden Mutterlaugen fließen so wieder in den Kessel zurück. Sobald der aus der Flüssigkeit hervorgezogene Salpeter etwas abgetrocknet ist,

Fig. 321.

Fig 322.

nimmt man ihn fort, um Platz zu gewinnen für den neu abgeschiedenen Salpeter. Man setzt diese Arbeit fort, bis die Salpeterlösung nur noch um wenige Grade wärmer ist als die umgebende Luft, schöpft sie dann mit Schöpfkellen aus, was dadurch sehr erleichtert wird, daß man dem Krystallisationsbehälter in der Richtung seiner Länge eine geringe Neigung geben kann.

Der Salpeter wird dann in Kästen gewaschen, um ihn von anhängender Mutterlauge zu befreien. Fig. 321 zeigt einen solchen Kasten im Grundriß und Fig. 322 denselben im vertikalen Queerschnitt. Der Salpeter ruht auf dem durchlöcherten falschen Boden; in jeden Kasten bringt man soviel, daß der aufgehäufte Salpeter den oberen Rand des Kastens um 15 Centimeter überragt. Dicht über dem unteren wahren Boden des Kastens befindet sich eine Oeffnung o, die jetzt geschlossen wird. Man schüttet auf den Salpeter eine kalt gesättigte Lösung von reinem Salpeter, so daß dessen ganze Masse davon benetzt wird. Ohne daß sich hiebei noch Salpeter auflöste, werden die Chlormetalle ausgezogen. Nach einigen Stunden öffnet man bei o und läßt die Lösung abfließen; wenn davon nichts mehr abtropft, so benetzt man das Salz mit reinem Wasser, läßt dies 2 Stunden wirken. Die dann abgelassene gesättigte Salpeterlösung enthält nur noch Spuren von Chlormetallen.

Der Salpeter ist nun raffinirt und wird in den Kästen ab in Fig. 317 getrocknet. Diese Kästen werden um den Ofen herum angebracht, worauf man den rohen Salpeter raffinirt und von dem Rauche des Heerdes geheizt, der unter den Kästen in den Kanälen c, c, c (Fig. 317 und 318) circulirt. Durch öfteres Umrühren des Salzes während des Trocknens hindert man, daß es zusammen backt.

§ 451. Die Salpeterprobe. — Der rohe Salpeter, sowie er aus der Salpetersiederei zum Raffiniren geliefert wird, kann von sehr verschiedener Reinheit sein und es ist wichtig, ihn vorher zu prüfen, um seinen wirklichen Werth kennen zu lernen. Diese Prüfung kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden.

Die erste Probe, die seit langer Zeit angewandt wird, gründet sich darauf, daß eine bei einer gewissen Temperatur gesättigte

Salpeterlösung bei derselben Temperatur noch Kochsalz und viele andere auflösliche Salze, aber natürlich keinen Salpeter mehr lösen kann.

Man wägt genau 400 Gr. rohen gepulverten Salpeter in einem Becherglase ab, schüttet ½ Liter Wasser darauf, welches mit reinem Salpeter bei der umgebenden Temperatur gesättigt ist. Man rührt das Ganze eine Viertelstunde lang mit einem Glasstabe um, worauf man die Flüssigkeit auf ein Filter abgießt. Man gießt dann nochmals 300 Cubikcentimeter von jener reinen Salpeterlösung auf das Salz, läßt das Ganze wieder 10 Minuten unter öfterem Umschütteln in Berührung, worauf man alles auf das Filter schüttet und den Salpeter möglichst vollständig von den Wänden des Glases zu gewinnen sucht. Wenn das Filter gut abgetropft ist, so breitet man es auf einer Lage von Fließpapier aus, und läßt so alle dem Salz anhängende Flüssigkeit möglichst vollständig in das Papier einziehen. Das Salz wird nun mit einem silbernen Spatel vom Papier rein abgenommen, wieder in das Becherglas gebracht und darin im Sandbade ausgetrocknet. Man rührt dabei das Salz mit einem Glasstabe um, bis es völlig trocken ist. Der Gewichtsverlust, den das Becherglas mit dem Salpeter bei der Wägung jetzt zeigt, ergiebt die Menge der fremden Salze, die im Salpeter enthalten waren.

Es hat sich indessen bald gezeigt, daß dies Verfahren eine bedeutende Fehlerquelle in sich schließt, wodurch zum Vortheil des Raffineurs und zum Schaden des Producenten vom Roh-Salpeter der Werth des Letzteren zu niedrig gefunden wird. Die Ursache dieses Fehlers ist, daß eine gesättigte Salpeterlösung durch Auflösung einer gewissen Menge von Kochsalz die Fähigkeit erlangt, dann eine neue Menge von Salpeter aufzulösen, und zwar um so mehr, je mehr Kochsalz in der Lösung ist (§ 371). Also steigt die Größe des Irrthums bei der obigen Salpeterprobe in gleichem Verhältnisse wie der Gehalt des Rohsalpeters an Kochsalz wächst. So wurden dann direkte Bestimmungen der Fehlergröße für die einzelnen besonderen Fälle durch Versuche nothwendig. Man löste in einer gesättigten Lösung von reinem Salpeter nach einander 5, 10, 15 und 20 Procent Kochsalz auf und bestimmte,

wie viel Salpeter unter diesen verschiedenen Umständen aufgelöst werden kann. Danach hat sich folgende Tabelle aufstellen lassen:

Menge der angewandten Salpeter-Lösung.	Menge des zugesetzten Kochsalzes.	Salpeter mittelst Kochsalz gelöst.	Salpeter ursprünglich gelöst.	Totalmenge des gelösten Salpeters.
100 Gr.	5 Gr.	0,746 Gr.	21,63 Gr.	22,376 Gr.
100 „	10 „	1,267 „	21,63 „	22,897 „
100 „	15 „	1,658 „	21,63 „	23,288 „
100 „	20 „	1,827 „	21,63 „	23,457 „
100 „	25 „	2,583 „	21,63 „	24,213 „
100 „	26,85 „	3,220 „	21,63 „	24,850 „

Diese Bestimmungen gelten nur für eine Temperatur von 18°; bei anderen Temperaturen würden sich ganz andere Werthe ergeben.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß man bei der Probe eines Salpeters, welcher 20 Procent Kochsalz enthält, wenn man 400 Gramm dieses Salpeters mit 400 Cubikcentimeter gesättigter Salpeterlösung behandelt, etwa 2 Procent vom Salpeter mit auflöst und also den Werth des Salpeters um $^2/_{100}$ zu niedrig findet. Aus dem Gewichtsverluste, welchen der Rohsalpeter bei der Probe erleidet, läßt sich demnach mit hinreichender Genauigkeit die nöthige Correction für den direkt gefundenen Werth berechnen.

Es ist hier indessen zu beachten, daß diese Berechnung der Correction nur dann zulässig ist, wenn der Salpeter nur mit Chlornatrium verunreinigt ist. Nun enthält aber der Rohsalpeter oft beträchtliche Mengen von Chlorkalium; dies ist stets da der Fall, wenn man die Laugen mit Asche behandelt hat oder ihnen kalireiche Rückstände von verschiedenen chemischen Arbeiten zugesetzt hat. In diesem Falle wird das Resultat der Probe ebenfalls unrichtig, aber der Fehler fällt dann auf die entgegengesetzte Seite, d. h. zum Vortheil des Producenten auf Kosten des Raffineurs. Läßt man eine gesättigte Lösung von reinem Salpeter mit Chlor-

kalium digeriren, so wird dies letztere Salz aufgelöst, doch gleichzeitig eine entsprechende Menge von Salpeter aus der Lösung abgesetzt (§ 371). Es folgt daraus eine zu hohe Schätzung des Salpeters nach der Probe, weil man den aus der gesättigten Salpeterlösung durch Zusatz von Chlorkalium abgeschiedenen Salpeter mitrechnet.

Die folgende Tabelle giebt die Fehler an, die man bei der Probe eines Rohsalpeters macht, welcher 70 Procent Salpeter und 30 Procent eines Gemenges von Chlornatrium und Chlorkalium in verschiedenen Verhältnissen enthält.

Kochsalz.	Chlorkalium.	Salpeter.	Abnahme.	Fehler.
0	30	70	17,8	— 12,2
10	20	70	23,6	— 6,4
20	10	70	28,1	— 1,9
30	0	70	36,85	+ 6,5

Die Probe eines Rohsalpeters, der von Kochsalz frei ist, aber 30 Procent Chlorkalium neben 70% reinen Salpeter enthält, wird also 82,2% reinen Salpeter angeben, wäre er dagegen frei von Chlorkalium und enthielte er neben 70% reinem Salpeter 30% Kochsalz, so würde die Probe den Gehalt des Rohsalpeters an reinem Salpeter zu 63,5% angeben.

Es ergiebt sich hieraus, wie mangelhaft diese Methode ist und deshalb nur mit der größten Vorsicht angewandt werden darf.

§ 452. Das zweite Probirverfahren ist von diesen Fehlerquellen frei. Es gründet sich auf den Umstand, daß beim Erhitzen eines Gemenges von salpetersaurem Kali und Chlorkalium oder Chlornatrium mit Kohle das salpetersaure Kali in kohlensaures Kali verwandelt wird, was stark alkalisch reagirt, während die Chlormetalle dabei nicht verändert werden und also ihre Neutralität gegen Reaktionsfarben beibehalten. Gesetzt, man habe 5 Gr. Rohsalpeter mit Kohle gemengt und gehörig erhitzt, das Produkt sei im Wasser aufgenommen, filtrirt und mit soviel Wasser versetzt, daß das Gesammtvolum der Lösung 50 Cubikcentimeter

beträgt. Man unterwirft die Lösung nun der alkalimetrischen Probe; aus ihrem gefundenen Gehalte an Kali läßt sich dann leicht die Menge des reinen Salpeters in 5 Gr. Rohsalpeter berechnen.

Allerdings erfordert diese Probe besondere Vorsichtsmaßregeln bei ihrer Ausführung. Würde man ein Gemenge von Salpeter und Kohle ohne Weiteres erhitzen, so würde in Folge der heftigen Zersetzung ein Theil der Masse aus dem Tiegel geschleudert werden. Man mengt das Gemisch deshalb mit seinem 3—4fachen Gewichte einer Substanz, die nur dazu dient, die heftige Wirkung der Verbrennung der Kohle zu mäßigen. Man verfährt gewöhnlich folgender Maßen: Man wägt sehr genau 20 Gr. Rohsalpeter ab, mengt ihn mit 5 Gr. Kohle und etwa 80 Gr. Kochsalz. Dies Gemenge trägt man in kleinen Portionen in einen rothglühenden eisernen Tiegel ein, wo dann die Zersetzung ruhig und ohne Verlust vor sich geht. Ist dann alles eingetragen, zersetzt und erkaltet, so löst man die Masse in Wasser auf, filtrirt die Lösung und setzt ihr soviel Wasser zu, daß ihr Totalvolum 200 Cubikcentimeter beträgt. Die Lösung wird dann alkalimetrisch probirt.

Dies Verfahren zur Analyse des Rohsalpeters stößt indessen auf ein bedeutendes Hinderniß, sobald der Salpeter salpetersaures Natron enthält; denn man würde dieses letztere bei dieser Probe als salpetersaures Kali mit in Rechnung bringen.

Auch ein Gehalt an schwefelsauren Salzen im Rohsalpeter macht dies Verfahren ungenau; denn diese würden sich beim Erhitzen mit der nicht verbrannten Kohle in Schwefelmetalle verwandeln, die eine alkalische Reaktion besitzen. Der Geruch von Schwefelwasserstoff, der sich dann bei der Sättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Schwefelsäure entwickelt, wird vor dieser Fehlerquelle warnen.

Wir werden später noch ein anderes Verfahren angeben, wonach sich die Menge des salpetersauren Kali mit noch größerer Genauigkeit bestimmen läßt.

Schwefelsaures Kali.

§ 453. Kali und Schwefelsäure bilden mit einander zwei krystallisirbare Verbindungen. Eine Lösung von Kali oder von kohlensaurem Kali giebt nach dem Sättigen mit Schwefelsäure beim Abdampfen wasserfreie Krystalle von schwefelsaurem Kali ($KO+SO^3$). Diese Krystalle zeichnen sich unter allen löslichen Salzen durch ihre große Härte aus; sie verknistern beim Erhitzen und schmelzen bei Rothglühhitze unzersetzt.

100 Th. Wasser von	0°	lösen	8,5 Th.	schwefelsaures Kali
„	10	„	10,2	„
„	25	„	12,7	„
„	50	„	16,8	„
„	100	„	25,3	„

Hiernach wächst also die Löslichkeit desselben proportional der Temperatur; in anderen Worten, sie wird durch eine gerade Linie dargestellt (Vergl. die Tafel zu § 367). In starkem Weingeist ist das schwefelsaure Kali unlöslich.

Löst man jenes neutrale schwefelsaure Kali in überschüssiger Schwefelsäure auf, so erhält man beim Abdampfen der Lösung ein krystallisirtes Salz, welches man gewöhnlich doppelt schwefelsaures Kali nennt, was indessen richtiger ein Doppelsatz von Schwefelsäure mit Kali und Wasser genannt wird; seine Formel ist: $(KO+SO^3)+(HO+SO^3)$. Auf 200° erhitzt schmilzt es ohne sich zu zersetzen und ohne Wasser zu verlieren. Stärker erhitzt giebt es Schwefelsäurehydrat ($HO+SO^3$) ab und es bleibt einfach schwefelsaures Kali ($KO+SO^3$) zurück. Starker Weingeist vermag schon dem Doppelsalze das Schwefelsäurehydrat zu entziehen und das neutrale Salz ($KO+SO^3$) abzuscheiden.

Schwefelsaures Kali und Schwefelsäurehydrat können sich noch in anderen Verhältnissen verbinden. Versetzt man das neutrale Salz mit halb soviel Schwefelsäure, als im neutralen Salze schon enthalten ist, so erhält man beim Abdampfen ein krystallisirtes Salz, welches die Formel hat:

$$4(KO+SO^3)+(HO+SO^3).$$

Durch Behandlung mit wenig Wasser wird dies Salz in zurückbleibendes neutrales schwefelsaures Kali und in das sich lösende schwefelsaure Doppelsalz $(KO + SO^3) + (HO + SO^3)$ zerlegt:

$$4\,(KO + SO^3) + (HO + SO^3) = 3\,(KO + SO^3) + [(KO + SO^3) + (HO + SO^3)].$$

Chlorsaures Kali.

§ 454. Das chlorsaure Kali $(KO + ClO^5)$ ist ein wasserfreies Salz, welches meistens in dünnen Blättchen krystallisirt, wenn man nicht durch langsamere Abscheidung des Salzes der Ausbildung von Krystallen mehr Zeit läßt. Seine Löslichkeit wächst mit der Temperatur bedeutend:

100 Th.	Wasser von 0°	lösen	3,33 Th.	chlorsaures Kali.
„	13,32	„	5,60	„
„	15,37	„	6,03	„
„	24,43	„	8,44	„
„	35,02	„	12,05	„
„	49,08	„	18,96	„
„	74,89	„	35,40	„
„	104,78	„	60,24	„

Die Löslichkeit dieses Salzes wächst also bei zunehmender Temperatur sehr rasch und wird durch eine Curve dargestellt, die ihren Scheitel der Achse der Temperatur zukehrt (Vergl. die obige Tafel, § 367).

In starkem Weingeist ist das chlorsaure Kali nicht merklich löslich.

Beim Erhitzen bis auf etwa 400° schmilzt es; stärker erhitzt giebt es allmählig seinen Sauerstoff vollständig ab und wird dann zu Chlorkalium reducirt. Auf eine glühende Kohle gestreut verpufft es heftig. Dies Salz gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln und bildet mit den meisten brennbaren Körpern Gemenge, die durch Erhitzen, oder oft schon durch einen Stoß oder durch Reiben, unter heftiger Explosion verbrennen, so z. B.

verpufft ein Gemenge von Schwefel und chlorsaurem Kali sehr heftig, wenn man auf dasselbe mit dem Hammer schlägt. Man muß diese Gemenge deshalb nur in kleinen Portionen und mit großer Vorsicht machen, weil sonst leicht bedeutende Unglücksfälle dadurch veranlaßt werden könnten.

Die mit chlorsaurem Kali bereiteten verpuffenden Gemenge wirken mit viel größerer Kraft als die entsprechenden mit Salpeter bereiteten Gemenge. Man versuchte deshalb seine Anwendung zur Bereitung eines kräftigeren Schießpulvers für grobe Geschütze; indessen zeigte sich ein solches Schießpulver nicht brauchbar, theils weil die Geschütze der Heftigkeit der Explosion nicht zu widerstehen vermochten, theils weil die Bereitung und Aufbewahrung des Pulvers mit der größten Gefahr verbunden ist; in Folge mehrerer Unglücksfälle mußte man demselben ganz entsagen.

Man hat sich auch eines Gemenges von chlorsaurem Kali mit Schwefel zur Bereitung von Zündhütchen bedient, wozu man indessen jetzt vorzugsweise eine andere Substanz, das Knallquecksilber, anwendet.

Läßt man einen Tropfen Schwefelsäure auf ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Schwefel fallen, so entzündet sich der Schwefel. Auf dies Verhalten gründet sich die Bereitung jener Feuerzeuge, die jetzt durch die Phosphorstreichzündhölzer (§ 208) fast ganz verdrängt sind.

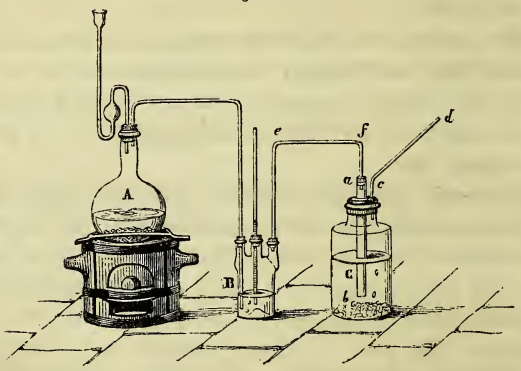
Man macht, um jene Zündhölzer zu bereiten, einen Teig aus 30 Th. chlorsaurem Kali mit Gummiwasser, in den man 10 Th. Schwefelblumen und ein wenig Zinnober zur Färbung einträgt. Wenn alles gut gemischt ist, so taucht man das äußerste geschwefelte Ende von Schwefelhölzchen in den Brei und läßt sie trocknen. Andererseits füllt man ein kleines Gläschen mit Asbest und benetzt denselben mit concentrirter Schwefelsäure. Taucht man dann das Zündholz in das Gläschen, so wird die Zündmasse von Schwefel und chlorsaurem Kali von concentrirter Schwefelsäure benetzt; sie entzündet sich, wodurch dann auch der Schwefel und endlich das Holz anbrennt. Um die Schwefelsäure concentrirt und wirksam zu erhalten, müssen die Gläschen stets wohl verschlossen aufbewahrt werden.

§ 455. Man bereitet das chlorsaure Kali, indem man eine concentrirte Kalilösung mit Chlorgas sättigt; dabei gehen 6 Aeq. Kali mit 6 Aeq. Chlor in die Zersetzung ein:

$$6\,KO + 6\,Cl = 5\,KCl + (KO + ClO_5).$$

Da das chlorsaure Kali in der Kälte viel schwerer löslich ist, als das Chlorkalium, so scheidet es sich in farblosen Krystallschuppen ab, während das entstandene Chlorkalium in Auflösung bleibt. Will man diese Arbeit etwas im Großen ausführen, so muß der Apparat dazu eigens eingerichtet werden. Das Rohr, welches das Chlorgas in die Kalilösung leitet, kann nämlich, wenn es eng ist, leicht durch das sich ausscheidende chlorsaure Kali verstopft werden. Es muß deshalb sehr weit genommen werden, oder wenigstens muß es mit einem erweiterten Stücke in die Flüssigkeit münden. Zweckmäßiger richtet man aber den Apparat ein, wie es Fig. 323 zeigt. Im Kolben A wird das Chlor entwickelt,

Fig. 323.



dann in der dreihalsigen Flasche B, die etwas Wasser enthält, gewaschen. Die Flasche C enthält eine Auflösung von Kali oder, weil es billiger ist, von kohlensaurem Kali. Im Kork der Flasche C sind zwei Glasröhren befestigt, ein enges Rohr cd, welches dem überschüssig durchgehenden Gase einen Ausweg gestattet, und ein gerades weites Rohr ab, 15 Millimeter weit, welches bis fast

auf den Boden der Flasche C hinabreicht, während in seiner oberen Oeffnung a mittelst eines Korks das Rohr e f befestigt ist, welches das Chlorgas aus der Waschflasche B in die Flasche C leitet. Sollte sich dann die Mündung b des weiten Rohrs verstopfen, so läßt sich dieselbe leicht wieder öffnen, indem man einen Glasstab durch die Oeffnung a einführt.

Während der ersten Hälfte der Arbeit bildet sich doppeltkohlensaures Kali, Chlorkalium, unterchlorigsaures Kali und sehr wenig chlorsaures Kali. Die größte Menge des Chlorkalium setzt sich in Krystallen ab. Man unterbricht dann ganz zweckmäßig die Arbeit, damit sich das Chlorkalium möglichst vollständig abscheiden kann. Die überstehende klare Flüssigkeit wird abgegossen und dann von Neuem mit Chlor behandelt, bis sie vollständig damit gesättigt ist. Der dabei gebildete krystallinische Absatz mehrt sich während des Erkaltens der Flüssigkeit noch bedeutend. Aus den Mutterlaugen erhält man beim Abdampfen noch mehr chlorsaures Salz. Das so erhaltene Salz enthält stets Chlorkalium beigemengt, was man größtentheils durch Auswaschen mit ein wenig kaltem Wasser entfernen kann. Durch Auflösung in kochendem Wasser erhält man es beim Erkalten dann fast ganz rein.

Unterchlorigsaures Kali.

§ 456. Leitet man Chlor durch eine kalte verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali, so erhält man eine Lösung von Chlorkalium und unterchlorigsaurem Kali:

$$2\,KO + 2\,Cl = K\,Cl + (KO + Cl\,O).$$

Diese Lösung zerstört sehr kräftig Pflanzenfarben, so daß man sie zum Bleichen anwenden kann; im Großen bedient man sich dazu lieber des billigeren unterchlorigsauren Kalks. Im Handel nennt man diese Lösung: Javellische Lauge (eau de Javelle), weil sie zuerst in Javelle bei Paris bereitet wurde.

Oxalsaures Kali.

§ 457. Oxalsäure und Kali verbinden sich mit einander in drei verschiedenen Verhältnissen. Neutralisirt man eine Lösung der

Säure mit einer Kalilösung, so erhält man beim Verdunsten ein krystallisirtes neutrales Salz, dessen Formel ist: $KO + C^2O^3 + HO$. Es ist in 3 Th. kaltem Wasser löslich.

Versetzt man eine Lösung des neutralen Salzes mit Oxalsäure, so erhält man doppeltoxalsaures Kali; es entspricht der Formel: $[(KO + C^2O^3) + (HO + C^2O^3) + 2HO]$; demnach läßt es sich betrachten wie ein Doppelsalz aus neutralem oxalsaurem Kali und oxalsaurem Wasser oder Einfach-Oxalsäure-Hydrat. Dies Salz erfordert zur Lösung 6 Th. siedendes und 40 Th. kaltes Wasser, so daß es leicht vom neutralen Salze durch Krystallisation zu trennen ist. Das doppeltoxalsaure Kali findet sich im Safte zahlreicher Pflanzen; der Sauerklee verdankt ihm größtentheils seine Säure; auch wird eine große Menge dieses Salzes aus solchen Pflanzensäften bereitet, woher es im Handel den Namen Kleesalz führt. Man benutzt dies Salz, um aus Leinen Tintenflecke und hauptsächlich Rostflecke fortzunehmen. Das Eisenoxyd verbindet sich in diesem Falle mit einem Theile der Oxalsäure und bildet ein lösliches oxalsaures Doppelsalz.

Löst man das doppeltoxalsaure Kali unter Zusatz von noch eben soviel Oxalsäure, als es bereits enthält, in möglichst wenig kochendem Wasser auf, so setzt sich beim Erkalten vierfach-oxalsaures Kali ab; seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $KO + 4C^2O^3 + 7HO$. Es ist wahrscheinlich zu betrachten, als ein oxalsaures Doppelsalz, gebildet aus 1 Aeq. neutralem oxalsaurem Kali $KO + C^2O^3$ und 3 Aeq. Einfach-Oxalsäurehydrat, dann wäre die Formel des Salzes folgende:

$$(KO + C^2O^3) + 3(HO + C^2O^3) + 4HO.$$

Verbindungen von Kalium mit Schwefel.

§ 458. Man kennt fünf feste Verbindungen von Kalium mit Schwefel. Diese Sulfurete sind folgende:

Kaliummonosulfuret KS, entspricht dem Monoxyde KO,
„ -bisulfuret KS^2

Kaliumtrisulfuret KS^3, entspricht dem Superoxyde KO^3,
„ =quadrisulfuret KS^4,
„ =pentasulfuret KS^5,

Kaliummonosulfuret, KS, erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali mit Kohle:

$$(KO + SO^3) + 4C = KS + 4CO.$$

Man erhält dann das Schwefelmetall als eine geschmolzene röthliche Masse. Erhitzt man ein inniges Gemenge von 2 Th. schwefelsaurem Kali und 1 Th. Kienruß, so erhält man ein sehr fein zertheiltes Schwefelkalium, dessen feinste Theilchen sich nicht vereinigen können, weil sie durch die Kohlentheilchen, die damit innig gemengt sind, auseinander gehalten werden. In dieser Form ist das Schwefelkalium so leicht entzündlich, daß es sich, sobald es an die Luft kommt, sogleich entzündet. Man nennt es deshalb Pyrophor.

Das so erhaltene Kaliummonosulfuret ist niemals ganz rein. Es enthält stets eine kleine Menge von Polysulfuret, dessen Anwesenheit leicht nachzuweisen ist; schüttet man nämlich eine Säure im Ueberschusse in die Auflösung, so entsteht immer ein schwacher Absatz von Schwefel, was bei reinem Monosulfuret nicht statt finden dürfte (§ 394).

Die beste Bereitungsart des Kaliummonosulfurets ist folgende: Man nimmt eine Lösung von Kali, theilt dieselbe in zwei gleiche Theile; den einen Theil sättigt man mit Schwefelwasserstoff vollständig, worauf man die andere Hälfte des Kali hinzusetzt. Zuerst wird die eine Hälfte durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid) in ein Schwefelsalz, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, KS + HS, verwandelt; setzt man diesem wieder die andere Hälfte Kali hinzu, so entsteht aus dem Schwefelsalze und dem letzten Kali nur Wasser und Kaliummonosulfuret:

$$(KS + HS) + (KO + HO) = 2KS + 2HO.$$

Beim Verdampfen der Flüssigkeit erstarrt dies Schwefelkalium zu einer farblosen krystallinischen Masse.

Mit Hülfe des Kaliummonosulfuretes kann man leicht die

anderen Schwefelungsstufen des Kalium bereiten, indem man 1 Aeq. Monosulfuret mit 1, 2, 3 oder 4 Aeq. Schwefel erhitzt. Am leichtesten erhält man das Pentasulfuret, KS^5, indem man das Monosulfuret mit überschüssigem Schwefel erhitzt, und dabei die Temperatur hoch genug hält, um den überschüssigen Schwefel zu verjagen. Dabei darf die Masse aber nicht zum lebhaften Rothglühen kommen, weil sonst auch das Pentasulfuret, unter Verlust von Schwefel in Trisulfuret verwandelt wird. Beim Erhitzen eines Gemenges von kohlensaurem Kali mit Schwefel beginnt die Einwirkung, sobald die Temperatur den Schmelzpunkt des Schwefels erreicht hat, wo dann eine Entwickelung von Kohlensäure anfängt. Ist dann überschüssiger Schwefel vorhanden und steigert man die Temperatur nicht über 250°, so bildet sich Pentasulfuret und unterschwefligsaures Kali, gemengt mit überschüssigem Schwefel:

$$(3\,KO + 12\,S = 2\,KS^5 + KO + S^2O^2.)$$

Steigert man dann die Temperatur bis zum Rothglühen, so wird das unterschwefligsaure Salz zerstört, der überschüssige Schwefel verjagt, und der Rückstand besteht aus Kaliumpentasulfuret nebst schwefelsaurem Kali:

$$12\,(KO + S^2O^2) = 9\,(KO + SO^3) + 3\,KS^5.$$

Das gebildete Pentasulfuret kann man dann vom schwefelsauren Kali durch Ausziehen mit Alkohol trennen, worin letzteres Salz unlöslich ist.

Wenn man dem Gemenge von kohlensaurem Kali und Schwefel Kohle zusetzt, so erhält man aus ihm, wenn man es bis zum Rothglühen erhitzt, nur Kaliumpentasulfuret.

Auf nassem Wege erhält man dies Produkt, indem man eine Auflösung von Aetzkali mit überschüssigem Schwefel sieden läßt. Die so gewonnene dunkelgelbe Flüssigkeit enthält Kaliumpentasulfuret nebst unterschwefligsaurem Kali.

Das auf die eine, wie auf die andere Art erhaltene Kaliumpentasulfuret, führt den Namen Schwefelleber; es wird in der Medicin, vorzüglich gegen Hautkrankheiten, angewandt.

Schwefelsalze, durch Verbindung des Kaliummonosulfurets mit Sulfiden gebildet.

§ 459. Das Kaliummonosulfuret verbindet sich als Basis mit vielen Sulfiden zu wirklichen Salzen, von denen jedoch die meisten noch nicht näher untersucht sind. Zu den wichtigeren gehören die beiden Salze, worin Wasserstoffsulfid und Kohlensulfid als Säuren auftreten:

Wasserstoffsulfid-Schwefelkalium oder Kaliumsulfhydrat erhält man durch Sättigung von Kalilauge mit Wasserstoffsulfidgas. Beim Concentriren erhält man ein krystallisirtes Schwefelsalz, welches der Formel ($KS + HS^2$) entspricht; es läßt sich also betrachten, als eine dem Kalihydrate ($KO + HO$) analoge Verbindung, worin aller Sauerstoff durch eine entsprechende Menge von Schwefel ersetzt ist.

Kohlensulfid-Schwefelkalium oder Kaliumsulfocarbonat wird beim Vermischen einer alkoholischen Kalilösung mit Kohlensulfid als ein orangegelber krystallinischer Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel ($KS + CS^2$) entspricht; also auch der Formel des kohlensauren Kali ($KO + CO^2$), wenn man allen Sauerstoff durch seine aequivalente Menge von Schwefel ersetzt denkt. Das Salz kann aus Wasser oder siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Verbindung des Kalium mit Chlor.

§ 460. Man kennt nur eine einzige Verbindung von Kalium mit Chlor; man erhält sie beim Sättigen einer Lösung von Kali oder von kohlensaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure. Beim Verdampfen erhält man das Chlorkalium KCl wasserfrei in Würfeln krystallisirt. Es hat eine Dichtigkeit von ungefähr 1,84. Es schmilzt beim Rothglühen unzersetzt; bei höherer Temperatur ist es sehr merkbar flüchtig.

In Frankreich gewinnt man viel Chlorkalium aus der Varec-Soda. Varecs nennt man an den Küsten der Normandie und der Bretagne verschiedene Pflanzen, die an vom Meere bedeckten

Felsen wachsen. Man sammelt dieselben, wenn sie vom Meere losgerissen und an den Strand geworfen werden. Man läßt sie trocknen und äschert sie dann ein in kleinen Gruben im Boden. So erhält man eine halbgeschmolzene Asche, die Varec-Soda genannt wird. Man laugt sie warm aus und gewinnt so durch nach einander folgende Krystallisationen die verschiedenen darin enthaltenen Salze, wovon das Chlorkalium bis an 30 Procent beträgt.

Als Nebenprodukt erhält man das Chlorkalium bei mehreren technischen Arbeiten. So z. B. gewinnt man es bei der Reinigung der rohen Pottasche, die man durch Auslaugen von Asche erhalten hat; ferner aus den Mutterlaugen von der Reinigung des Salpeters, so wie auch bei der Darstellung des chlorsauren Kali (§ 455). Die Asche der Blätter und der Stengel vom Tabak enthält ebenfalls eine bedeutende Menge von Chlorkalium. Da sich aus dem Chlorkalium durch doppelte Zersetzung leicht andere Kalisalze darstellen lassen, so ist es für die Industrie ein werthvolles Salz; es wird bei der Fabrikation des Salpeters und des Alauns angewandt.

Bei der Auflösung des Chlorkalium in Wasser findet eine beträchtliche Temperatur-Erniedrigung statt; wir werden später sehen, wie man hierauf ein Verfahren gründet, um in einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium die relative Menge der beiden Salze zu bestimmen.

Verbindung des Kalium mit Jod.

§ 461. Jodkalium. — Man bereitet dies Salz, indem man soviel Jod in einer concentrirten Kalilauge auflöst, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod gefärbt wird. Dabei bildet sich ein krystallinischer Absatz von jodsaurem Kali, wovon noch etwas in der Auflösung neben allem Jodkalium zurückbleibt. Will man dann nur Jodkalium gewinnen, so dampft man das Ganze zur Trockniß ein und glüht den Rückstand im Platintiegel. Dadurch wird das jodsaure Kali unter Verlust seines sämmtlichen

Sauerstoffs in Jodkalium verwandelt; dies wird dann noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, wodurch man es in Würfeln wasserfrei krystallisirt erhält.

Auch aus den Mutterlaugen der Varecs erhält man eine beträchtliche Menge Jodkalium, nachdem die schwefelsauren Alkalien, Chlornatrium und Chlorkalium abgeschieden sind.

Verbindung des Kalium mit Cyan.

§ 462. Cyankalium. — Auf die einfachste Weise erhält man das Cyankalium durch Rothglühen des Cyaneisenkalium, $2KCy + FeCy$, was unter dem Namen Blutlaugensalz bekannt ist. Dabei wird nur das Cyaneisen zersetzt und als eine in Wasser unlösliche Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff abgeschieden. Das Cyankalium wird aus der geschmolzenen Masse durch Wasser aufgelöst, nach dessen Verdunstung es wasserfrei in Würfeln krystallisirt erhalten wird. Wir werden später bei den Verbindungen des Eisens sehen, wie man im Großen unreines Cyankalium für die Bereitung des Blutlaugensalzes bereitet.

Unterscheidungsmerkmale der Kalisalze.

§ 463. Die alkalischen Salze unterscheiden sich von allen anderen Metallsalzen dadurch, daß ihre Lösung durch kohlensaures Kali oder Natron nicht gefällt wird.

Die Kalisalze lassen sich dann noch an folgenden besonderen Eigenschaften erkennen:

1° An den physikalischen Eigenschaften ihrer Salze, vorzüglich an denen des schwefelsauren Kali, was ein wasserfreies, leicht krystallisirbares Salz von einer gewissen Härte ist.

2° An der Eigenschaft, mit schwefelsaurer Thonerde ein schwerlösliches Doppelsalz, Alaun, zu bilden, der leicht in regulären Oktaëdern krystallisirt, wenn man die concentrirten Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und vom Kalisalze mischt und etwas stehen läßt.

3° An der Eigenschaft, mit Weinsäure schwerlösliches zweifach weinsaures Kali zu bilden.

4° Platinchloridlösung bewirkt in Kalilösungen einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der sich beim Versetzen der Lösung mit starkem Weingeist besser abscheidet. Bei Rothglühhitze wird diese Doppelverbindung zersetzt in metallisches Platin und in freies Chlorkalium, was sich dann mit Wasser ausziehen läßt.

5° Kieselfluorwasserstoffsäure giebt mit Kalisalzen einen durchsichtigen gallertartigen Niederschlag von Fluorkieselkalium, den man anfangs in der Flüssigkeit nur schwierig erkennen kann, nach einiger Zeit setzt er sich in Gestalt einer farblosen, fast durchsichtigen Gallerte ab.

Natrium.

Aequivalent: Na = 287,2.

§ 464. In der Natur findet sich das Natrium als kieselsaures Natron in mehreren Mineralien des Urgebirges. Mit Chlor verbunden, findet es sich theils als Steinsalz in Stöcken und Lagern hauptsächlich in den Schichten der Trias, theils auch aufgelöst in Wasser; so im Meerwasser und in den Salzquellen. Die am Meeresstrande gewachsenen Pflanzen absorbiren eine gewisse Menge Natronsalze, die man in der Asche jener Pflanzen (Atriplex, Salicornia, Chenopodium u. v. a.) wieder findet.

Das Natrium ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Kalium sehr ähnlich. Es ist bei niedriger Temperatur spröde und zeigt dann einen krystallinischen Bruch. Zwischen 15—20° ist es sehr gut dehnbar, jedoch so weich, daß man es mit dem Messer leicht schneiden kann. Bei 60° läßt es sich kneten wie Wachs; bei 90° schmilzt es. Es siedet bei Rothglühhitze, bei niedrigerer Temperatur als das Kalium.

Auf einer frischen Schnittfläche zeigt das Natrium einen starken Silberglanz, der aber an der Luft in Folge einer Oxydation

des Metalls rasch verschwindet. Seine Dichte ist bei gewöhnlicher Temperatur 0,97, also größer als die des Kalium. Es muß unter Steinöl aufbewahrt werden.

Wasser wird vom Natrium schon bei den niedrigsten Temperaturen zersetzt. Wirft man ein Stückchen des Metalles auf Wasser, so schmilzt es in Folge der bei der Oxydation entwickelten Hitze zu einer glänzenden Kugel, die dann auf der Flüssigkeit umhertreibt, ohne sich aber dabei, wie das Kalium zu entzünden. Sobald man aber diese Bewegung der Kugel hindert, bei der viel Wärme verloren geht, so erhöht sich die Temperatur bald hinlänglich, um die Entzündung des entwickelten Wasserstoffgases zu bewirken. Diese Entzündung tritt auch ein, wenn man ein Stück Natrium auf Wasser wirft, was man durch etwas Gummi oder Stärke verdickt hat. Die Flüssigkeit wird dabei in allen Fällen stark alkalisch durch das bei der Verbrennung entstandene Hydrat des Natriumoxydes, gewöhnlich Natron oder Soda genannt, was sich im Wasser löst.

§ 465. Zur Darstellung des Natrium befolgt man analoge Methoden, wie zu der des Kalium. Zuerst erhielt man es nur in sehr kleinen Mengen durch Zersetzung des Natrons mittelst der Säule (§ 427). Später reducirte man das Natronhydrat durch weißglühendes Eisen (§ 428). Jetzt erhält man es durch Zersetzung des mit Kohle gemengten kohlensauren Natron in einem Gefäße aus Schmiedeeisen bei sehr hoher Temperatur, wobei man ganz so zu verfahren hat, wie beim Kalium (§ 429) angegeben ist. Um ein inniges Gemenge von kohlensaurem Natron mit Kohle zu erhalten, löst man das Salz in möglichst wenig heißem Wasser auf, setzt ihm etwa ⅛ seines Gewichts Kohlenpulver zu. Hat man so einen recht gleichförmigen Teig erhalten, so läßt man das Gemenge trocknen; um es dann noch recht locker zu machen, setzt man noch eine gewisse Menge Holzkohle in kleinen Stückchen zu. Dies wird dann aus einer schmiedeeisernen Flasche destillirt. Wegen der größeren Flüchtigkeit des Natrium ist seine Bereitung leichter, als die des Kalium.

Verbindungen des Natrium mit Sauerstoff.

§ 466. Natrium und Sauerstoff können sich mit einander zu zwei verschiedenen Körpern, entsprechend den beiden Oxyden des Kalium, verbinden; man stellt sie auf dieselbe Weise dar.

Natrium, in trocknem Sauerstoffgase erhitzt, entzündet sich und verbrennt zu Superoxyd NaO^2. Erhitzt man dies Superoxyd mit doppelt soviel Natrium als es bereits enthält, so erhält man das wasserfreie Natriumoxyd, NaO. Oxydirt sich das Natrium auf Kosten des Wassers, so bildet sich zwar auch das Natrium-Monoxyd, NaO, aber dieses verbindet sich dann sogleich mit Wasser und bildet ein Hydrat, woraus sich durch bloßes Erhitzen das Wasser nicht austreiben läßt.

Die Zusammensetzung des Natriumoxydes ergiebt sich aus der Analyse des Chlornatrium, ebenso wie wir dieses beim Kaliumprotoxyde ausgeführt haben. Man hat so gefunden, daß es enthält:

Natrium	74,17
Sauerstoff. . .	25,83
	100,00;

das Aequivalent des Natrium ergiebt sich dann aus der Proportion:

$$25{,}83 : 74{,}17 = 100 : x, \text{ also } x = 287{,}2.$$

Die Natronsalze.

§ 467. Nur das Monoxyd des Natrium, das Natron, NaO, kann sich als Basis mit Säuren zu Salzen verbinden; das Superoxyd ist nicht dazu fähig. Viele Natronsalze haben für uns wegen ihrer Anwendungen hohe Wichtigkeit.

Natronhydrat.

§ 468. Diese Verbindung entsteht, wenn sich Natrium in Berührung mit Wasser oxydirt. Man bereitet es durch Zersetzung

von aufgelöstem kohlensaurem Natron mit Kalkhydrat, ebenso wie dies oben beim Kalihydrat (§ 432) angegeben ist. Zur Zersetzung fordert

1 Aeq. trocknes kohlensaures Natron . .	662,2
1 „ wasserfreien Kalk	350,0.

Soll aber die Zersetzung rasch und vollständig erfolgen, so nimmt man doppelt so viel Kalk, also ziemlich gleiche Gewichtstheile von kohlensaurem Natron und Kalk. Die vom Absatz getrennte Aetzlauge wird dann rasch zur Trockne verdampft und die geschmolzene Masse auf eine Kupferplatte ausgegossen, worauf sie beim Erkalten gleich erstarrt. Aus diesem nicht ganz reinen Natronhydrat läßt sich mittelst Alkohol, ähnlich wie beim Kali angegeben ist (§ 433), ein reines Natronhydrat darstellen.

Das Natronhydrat gleicht in seinem Aeußern ganz dem Kalihydrat; auch enthält es, wie dieses, 1 Aeq. Wasser:

1 Aeq. Natriumoxyd . .	387,2	77,49
1 „ Wasser	112,5	22,51
	499,7	100,00.

Durch Erhitzen für sich läßt sich das Wasser aus dem Natronhydrat nicht austreiben; bei Rothglühhitze destillirt das Natronhydrat unverändert über. Das Aetznatron kann zu denselben Zwecken dienen, für die man sonst das Aetzkali anwendet. Da es billiger und leichter rein darzustellen ist, weil man das kohlensaure Natron sehr rein im Handel findet, so ist es vortheilhaft, es überall da anzuwenden, wo man sonst wohl Aetzkali anwendet.

Eine heiß gesättigte Auflösung von Natronhydrat scheidet in der Kälte Krystalle ab, die wasserreicher sind, deren Zusammensetzung jedoch noch nicht genau bekannt ist. An der Luft zerfließt das Natronhydrat rasch durch die begierig angezogene Feuchtigkeit. Läßt man dann die so gebildete syrupdicke Lösung sehr lange an der Luft stehen, so scheidet sich endlich kohlensaures Natron krystallinisch in Gestalt einer Efflorescenz ab. Das Kalihydrat kann diese Erscheinung natürlich nicht darbieten, weil das kohlensaure Kali selbst auch zerfließlich ist.

Schwefelsaures Natron.

§ 469. Natron und Schwefelsäure verbinden sich in verschiedenen Verhältnissen; die beiden wichtigsten Verbindungen sind das neutrale und das doppeltschwefelsaure Natron.

Das neutrale schwefelsaure Natron führt noch vielfach den alten Namen Glaubersalz. Es kommt im Handel in großen Krystallen vor, die mehr als die Hälfte ihres Gewichts an Wasser enthalten. Ihre Formel ist: $NaO + SO^3 + 10\,HO$.

1 Aeq.	wasserfreies schwefelsaures Natron . .	887,2	44,09
10 „	Wasser	1125,0	55,91
1 „	krystallisirtes schwefelsaures Natron	2012,2	100,00.

Diese Krystalle schmelzen schon bei geringer Erwärmung in ihrem Krystallwasser. Erhitzt man dann stärker, so verdampft ein Theil des Wassers und es bildet sich ein krystallinischer Absatz von wasserfreiem schwefelsaurem Natron. Dasselbe wasserfreie Salz scheidet sich ab, wenn man seine wäßrige Lösung bei Temperaturen über 33° krystallisiren läßt. Nur bei Temperaturen unter + 20° krystallisirt das Salz mit 10 Aeq. Krystallwasser. An trockner Luft verwittert es und die Krystalle zerfallen zu einem weißen Pulver. Wenn eine Lösung des Salzes zwischen 20° und 30° krystallisirt, so erhält man ein Salz, was zwar auch wasserhaltig ist, doch weniger als das obige. Es verwittert nicht an der Luft.

Auch die Krystalle des wasserfreien schwefelsauren Natron verwittern an der Luft zu einem weißen Pulver. Hier findet jedoch gerad das Umgekehrte von dem statt, was beim Verwittern des wasserhaltigen Salzes statt findet, indem das wasserfreie Salz Wasser aus der Luft anzieht und sich dadurch in das zweite Hydrat verwandelt.

Die Auflöslichkeit des schwefelsauren Natron bietet eine sehr merkwürdige Unregelmäßigkeit dar, auf die schon oben (§ 369) hingewiesen wurde. Seine Löslichkeit ist unter 0° sehr schwach; denn 100 Th. Wasser von 0° lösen nur 5 Th. Salz; sie wächst dann mit steigender Temperatur sehr rasch bis zu + 33°, wo sie ihr Maximum erreicht; 100 Th. Wasser lösen dann 322 Th.

Salz mit 10 Aeq. Krystallwasser. Mit der ferneren Zunahme der Temperatur nimmt die Löslichkeit des Salzes ab. Auf der beigegebenen Tafel über die Löslichkeit der Salze haben wir die Löslichkeit dieses Salzes graphisch in einer Curve dargestellt. Eine eigenthümliche Erscheinung, die sich bei der Krystallisation dieses Salzes darbietet, ist ebenfalls bereits (§ 363) beschrieben.

In geringer Menge findet sich das schwefelsaure Natron im Wasser des Meeres, so wie in mehreren Salzquellen. Die Mutterlauge von Salzsoolen liefert häufig ziemlich viel von diesem Salze, wenn man dieselbe hinlänglich erkaltet, um das Salz möglichst schwerlöslich zu machen.

§ 470. Das meiste schwefelsaure Natron wird durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure gewonnen. Wir haben bereits oben angegeben (§ 184), wie man dies ausführt, wenn man dabei die entweichende Chlorwasserstoffsäure sammeln will. Da, wo sich für diese Säure kein Absatz darbietet, führt man diese Zersetzung in Reverberiröfen aus. Man darf jedoch die sauren Dämpfe nicht in die Luft entweichen lassen, denn sie würden der Vegetation auf den Feldern in der Umgebung zu nachtheilig sein, weshalb die Fabrikanten genöthigt sind, diese Dämpfe auf die Weise zu verdichten, daß man die Ofengase durch gemauerte Canäle streichen läßt, worin beständig Wasser fließt, die auch mit einem Kamin in Verbindung stehen, dessen Zug durch ein besonderes Feuer unterhalten wird. Wo die Oertlichkeit es zuläßt, legt man Senkgruben an, in die man das saure Wasser abziehen läßt.

§ 471. Das schwefelsaure Natron läßt sich beim Rothglühen unzersetzt schmelzen. Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Natron mit soviel Schwefelsäure, als bereits im Salze enthalten ist, so erhält man aus der sauren Flüssigkeit beim Abdampfen Krystalle von doppelt schwefelsaurem Natron, deren Formel ist: $NaO + 2SO^3 + 3HO$; die man besser schreibt:

$$[(NaO + SO^3) + (HO + SO^3) + 2HO].$$

Vorsichtig erhitzt schmilzt das Salz zuerst in seinem Krystallwasser, wovon es leicht 2 Aeq. verliert; erhitzt man nun noch

weiter, so verliert es auch das dritte Aeq. Wasser, und man erhält so ein wasserfreies wirklich doppeltschwefelsaures Salz. Beim stärkeren Erhitzen entweicht die Hälfte der Schwefelsäure im wasserfreien Zustande (§ 138).

Setzt man dem neutralen schwefelsauren Natron weniger Schwefelsäure zu als vorher, so kann man auch ein Salz erhalten, entsprechend der Formel:

$$3(NaO + SO^3) + (HO + SO^3) + 2HO.$$

Kohlensaures Natron.

§ 472. Das kohlensaure Natron ist für Künste und Gewerbe eins der allerwichtigsten Salze. Man bereitet es auf sehr verschiedene Weise. Lange erhielt man es nur durch Auslaugen der Asche verschiedener Meerstrandpflanzen. Während die Binnenlandspflanzen eine Asche liefern, die überwiegend reich an Kalisalzen ist, enthält die Asche der Meerstrandpflanzen hauptsächlich Natronsalze. Die Menge des kohlensauren Natron in der Asche der einzelnen Gewächse ist verschieden; am bedeutendsten ist er in der von Salsola soda und von Salicornia europaea. Die Asche der Varecs (Seegewächse) enthält wenig kohlensaures Natron, dagegen mehr schwefelsaures Salz und Chlornatrium. Vor Zeiten lieferte Spanien das meiste in Europa verbrauchte kohlensaure Natron unter dem Namen der Soda von Alicante oder Malaga. Auch die Südküsten Frankreichs lieferten ziemlich viel unter dem Namen der Soda von Narbonne. Während der neapolitanischen Kriege gelangte die spanische Soda nur schwierig nach Frankreich, wodurch der Preis dieses Stoffes außerordentlich hoch stieg. Die Chemiker, ermuntert von der Regierung, versuchten nun vielfach künstlich kohlensaures Natron aus den im Lande vorhandenen Materialien darzustellen. Man schlug verschiedene Verfahrungsarten vor, die die Aufgabe mehr oder weniger unvollkommen lösten. Endlich wurde ein Weg entdeckt, auf dem man das kohlensaure Natron billig und in beliebig großer Menge erhalten kann. Dies Verfahren wird noch jetzt befolgt; es heißt nach seinem Entdecker, einem französischen Arzte, noch das Verfahren Leblanc's.

Dasselbe besteht darin, daß das Chlornatrium zuerst durch Schwefelsäure in schwefelsaures Natron verwandelt wird, welches dann durch Erhitzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Kalk und Kohle zersetzt wird; dadurch entsteht kohlensaures Natron und Calciumoxysulfuret, was in Wasser ganz unlöslich ist, so daß man beide Substanzen leicht trennen kann.

Schmilzt man ein Gemenge von 1 Aeq. schwefelsaurem Natron und 1 Aeq. kohlensaurem Kalk, so findet eine doppelte Zersetzung statt; es bildet sich schwefelsaurer Kalk und kohlensaures Natron. Behandelt man dann das Gemenge mit Wasser, so zersetzen sich beide Salze wieder größtentheils mit einander, so daß das meiste kohlensaure Natron wieder in schwefelsaures verwandelt wird, weil der kohlensaure Kalk viel schwerlöslicher ist als der schwefelsaure. Setzt man aber dem Gemenge von 1 Aeq. schwefelsaurem Natron mit 1 Aeq. kohlensaurem Kalk 4 Aeq. Kohle zu, so wird in der Hitze der schwefelsaure Kalk zu Schwefelcalcium reducirt. Da das Schwefelcalcium in Wasser nur äußerst wenig löslich ist, so sollte man hoffen, daß sich das kohlensaure Natron durch Auslaugen mit Wasser leicht davon trennen ließe. Diese Trennung erfolgt aber sehr unvollkommen; es bildet sich stets eine geringe Menge von kohlensaurem Kalk, und etwas Schwefelnatrium geht dafür mit in die Lösung über.

Erhitzt man aber zusammen

2 Aeq.	schwefelsaures Natron . .	1774,4
3 „	kohlensauren Kalk.	1875,0
9 „	Kohle	675,0
		4324,4,

so erfolgt eine Zersetzung folgender Art:

$$2(NaO + SO^3) + 3(CaO + CO^2) + 9C$$
$$= 2(NaO + CO^2) + (2CaS + CaO) + 10CO;$$

wobei also 2 Aeq. Schwefelcalcium sich mit 1 Aeq. Kalk zu einem in Wasser ganz unlöslichen Oxysulfuret, $2CaS + CaO$, verbinden. In diesem Falle löst Wasser nur kohlensaures Natron auf.

Die besten Verhältnisse, zu denen Versuche geführt haben, sind die folgenden, die sich von den obigen theoretischen Zahlen nur wenig entfernen:

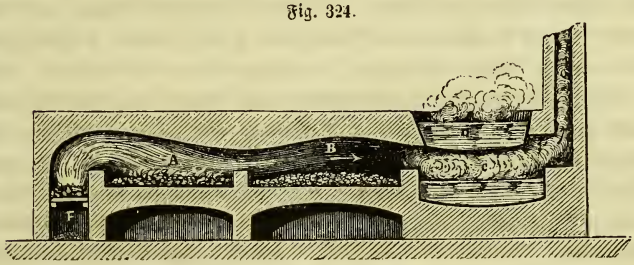
1000 Th. wasserfreies schwefelsaures Natron
1040 „ kohlensaurer Kalk
530 „ Kohle.

Die Zersetzung geschieht auf der Sohle eines aus Backsteinen gemauerten Reverberirofens. Man erhitzt die Masse bis zum Schmelzen und rührt sie fortwährend um. Es entwickelt sich dabei Kohlenoxydgas, welches mit kleinen blauen Flämmchen verbrennt. Sobald die Entwickelung dieses Gases aufhört, zieht der Arbeiter ein wenig von der Masse aus dem Ofen und beurtheilt nach ihrem Ansehn, nach ihrer Gleichartigkeit, ob die Zersetzung schon vollendet ist. Er zieht dann die teigige Masse mit einer Harke aus dem Ofen. Die erkaltete Masse wird in besonderen Stampfen gepulvert und nach dem Princip, was wir bereits beim Auslaugen des Rohstoffes zur Salpetergewinnung beschrieben haben (§ 447), in Kübeln ausgelaugt. Die Lösungen werden in Kesseln zur Krystallisation verdampft, worauf man sie in die Krystallisationsbehälter bringt, in denen sich das Salz abscheidet. Will man das kohlensaure Natron sehr rein haben, so muß man die Krystallisation stören durch fortwährendes Umrühren der Flüssigkeit. Es bilden sich dann nur kleine körnige Krystalle, die man herausnimmt und mit etwas reinem Wasser auswäscht.

Die Fig. 324 zeigt einen Sodaofen neuerer Construktion im senkrechten Durchschnitte, worin die Wärme des Brennmaterials sehr vollständig benutzt wird. Die Flamme des auf dem Roste F brennenden Feuers durchstreicht zuerst die Kammer A, wo die Temperatur am höchsten steigt; von hier zieht die Flamme in die Kammer B, die von A nur durch eine kleine Backsteinmauer getrennt ist; endlich gelangt sie in die Kammer C, aus der sie dann in den Kamin O entweicht. Die Sohle von A wie von B wird aus Backsteinen gebaut, die Sohle von C muß aber zu einem undurchdringlichen Kessel umgearbeitet sein. Das Gewölbe der Kammer C wird von einem Kessel D aus Eisenblech gebildet. Die Mischung aus schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und

Kohle wird zuerst in die Kammer B gebracht, wo sie erhitzt wird, von da in die Kammer A, wo sie zersetzt wird. Die Laugen von der rohen Soda werden dann zuerst in dem Kessel D erhitzt und concentrirt, worauf man sie in den Kessel C fließen läßt, in welchem ihre Verdampfung beendigt wird. Das kohlensaure Natron wird dann völlig trocken aus dem Ofen gezogen.

Fig. 324.



Die Marseiller Sodaöfen bestehen gewöhnlich nur aus zwei Kammern A und B. Die Kammer A ist zur Fabrikation der Soda bestimmt; in der zweiten Kammer B bereitet man durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure das schwefelsaure Natron; das Chlorwasserstoffgas, was sich entwickelt, streicht dann durch Verdichtungscanäle, wo der größte Theil absorbirt wird.

§ 473. Das kohlensaure Natron krystallisirt in der Kälte in großen Krystallen, die 62,9% Wasser enthalten. Ihre Formel ist: $NaO + CO^2 + 10HO$. Sie verwittern an der Luft rasch; siedendes Wasser löst davon beinahe sein gleiches Gewicht auf, während kaltes Wasser nur halb so viel auflöst. Die kleinen körnigen Krystalle, die sich aus einer kochend eingedampften Lösung ausscheiden, enthalten nur 18% Wasser. In der Wärme verliert das kohlensaure Natron sehr leicht sein Wasser, bei Rothglühhitze schmilzt es zu einer sehr dünnflüssigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisirt.

§ 474. Doppeltkohlensaures Natron. — Man erhält dies Salz durch vollkommenes Sättigen einer concentrirten Auflösung von neutralem kohlensauren Natron mit Kohlensäuregas.

Das schwerlösliche doppeltkohlensaure Salz krystallisirt dann größtentheils aus. Die Zusammensetzung des Salzes ist:

$$NaO + 2CO^2 + HO \text{ oder } (NaO + CO^2) + (HO + CO^2).$$

100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 8 Th. des Salzes auf.

Beim Erhitzen verliert das doppeltkohlensaure Natron leicht die Hälfte seiner Kohlensäure; selbst in wäßriger Lösung wird es durch langes Kochen unter Verlust der Hälfte seiner Kohlensäure in neutrales Salz verwandelt.

Man bereitet das doppeltkohlensaure Natron im Großen, indem man über krystallisirtes neutrales kohlensaures Natron in hölzernen Kasten einen Strom von Kohlensäure leitet; es verwandelt sich dabei vollständig in doppeltkohlensaures Natron. Man benutzt hiezu oft die natürlichen Kohlensäure-Exhalationen mancher Gegenden.

§ 475. Anderthalbkohlensaures Natron. — Es findet sich in der Natur ein krystallisirtes kohlensaures Natron, dessen Formel ist: $2NaO + 3CO^2 + 4HO$; im Handel nennt man es Natron oder Trona. In einigen heißen Ländern, wie in Egypten, Meriko, Ostindien, bilden sich während der Regenzeit kleine Seen und Sümpfe an tiefgelegenen Orten. Wenn dann in der heißen Jahreszeit die Gewässer verdampfen, so bilden sich am Rande des Wassers und zuletzt auf dem austrocknenden Boden dieser Teiche Ausblühungen oder krystallinische Massen von Natron, die man mit Nutzen gewinnt. Dies Salz verwittert nicht an der Luft und besitzt oft eine beträchtliche Härte. Seine Bildung scheint die Folge einer Zersetzung des Chlornatrium durch kohlensauren Kalk zu sein; wenigstens entsteht eine beträchtliche Menge von anderthalbkohlensaurem Natron, wenn man ein Gemenge jener beiden Salze lange sich selbst überläßt, wo dann die Trona Efflorescenzen auf der Oberfläche bildet.

§ 476. Prüfung der rohen Soda des Handels. — Diese Prüfung geschieht ganz ebenso, wie die der rohen Pottasche (§ 440); nur bedarf man zur Sättigung von 5 Gr. Schwefelsäurehydrat bloß 3,161 Gr. reines, wasserfreies Natron. Man

nimmt also 31,61 Gr. Soda in Arbeit. Uebrigens ist das ganze Verfahren dem bei der Pottasche gebräuchlichen gleich.

Salpetersaures Natron.

§ 477. Salpetersäure und Natron können sich mit einander nur nach einem einzigen festen Verhältnisse verbinden, nämlich zu neutralem salpetersauren Natron, was man durch Sättigung von kohlensaurem Natron mit Salpetersäure darstellen kann. Dies Salz krystallisirt in Rhomboëdern, die sich einem Würfel sehr nähern, weshalb man es früher Würfelsalpeter nannte. In Peru findet sich ein Lager von diesem Salze, welches verschiedene Dicke hat und eine Ausdehnung von mehr als 100 franz. Quadratmeilen. Dies Lager ist nur von einer Thonschicht bedeckt. Es kommt im rohen Zustande nach Europa, wo es durch Umkrystallisiren leicht gereinigt wird.

Das salpetersaure Natron wird bei seinem billigen Preise vortheilhaft zur Bereitung der Salpetersäure benutzt, wo zugleich das als Nebenprodukt gewonnene schwefelsaure Natron leichten Absatz findet. Bei gleichem Gewicht liefert es mehr Salpetersäure als das salpetersaure Kali, weil das Natrium ein viel niedrigeres Aequivalentgewicht besitzt, als das Kalium. Auch zur Schießpulver-Bereitung hat man es anzuwenden versucht, was jedoch bisher dadurch vereitelt wurde, daß das damit bereitete Schießpulver viel begieriger als das gewöhnliche Pulver Feuchtigkeit anzieht, und daß ferner solches Pulver zu langsam abbrennt. Wir sahen oben schon (§ 449), wie man dies Salz bei der Salpetergewinnung in Salpeter verwandelt.

Das salpetersaure Natron kann durch kohlensaures Kali direkt durch doppelte Zersetzung in salpetersaures Kali verwandelt werden. Läßt man die Lösung beider Salze nur bei niedriger Temperatur krystallisiren, so scheidet sich salpetersaures Kali aus. Auch mittelst Chlorkalium läßt sich die Zersetzung ausführen; dampft man die Lösung von Chlorkalium und salpetersaurem Natron bei Siedehitze ab, so setzt die Flüssigkeit viel Kochsalz ab, was man abscheidet; läßt man sie erkalten, so scheidet sich der Salpeter ab.

Phosphorsaures Natron.

§ 478. Die Phosphate oder die Verbindungen der Phosphorsäure mit Natron sind sehr zahlreich; ihre Betrachtung bietet großes Interesse dar. Man unterscheidet jetzt: 1) Dreibasische oder gewöhnliche Phosphate; 2) zweibasische Phosphate oder pyrophosphorsaure Salze; 3) einbasische Phosphate oder metaphosphorsaure Salze.

Dreibasische Phosphate oder gewöhnliche phosphorsaure Salze.

§ 479. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron des Handels wird durch Fällung einer Auflösung von saurem phosphorsaurem Kalk mit kohlensaurem Natron bereitet. (Jenes saure Kalksalz wird erhalten durch Zersetzung der Knochenasche mit Schwefelsäure.) Dabei scheidet sich der Kalk als basisch phosphorsaures Salz ab. Die klar abgeschiedene Lösung des phosphorsauren Natron giebt nach gehörigem Verdunsten beim Erkalten schöne durchsichtige Krystalle, die dann noch einmal umkrystallisirt werden. Es hat die Formel $2\,NaO + PO^5 + 25\,HO$, wofür man aber besser schreibt: $(2\,NaO + HO) + PO^5 + 24\,HO$, wonach also 1 Aeq. Phosphorsäure mit 3 Aeq. Basis, d. h. 2 Aeq. Natron und 1 Aeq. Wasser, verbunden ist. Dieses Salz reagirt auf Pflanzenfarben stark alkalisch. An freier Luft verwittert es. Es löst sich in 2 Th. kochenden und in 4 Th. kalten Wassers. Beim Erwärmen schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser, und verliert dann nach und nach sein Krystallwasser, erhitzt man nicht zu stark, so bleibt wasserfreies dreibasisches Salz $(2\,NaO + HO) + PO^5$ zurück. Löst man dies wieder auf in Wasser, so bildet sich wieder das ursprüngliche Salz. Hat man es aber stärker erhitzt, etwa bis zum feurigen Flusse, so verliert das Salz sein basisches Wasser und es wird dann: $2\,NaO + PO^5$. Es hat nun seine Beschaffenheit geändert, löst man es wieder auf und krystallisirt es, so erhält man nicht das obige ursprüngliche Salz wieder, sondern ein ganz

verschiedenes Salz, welches wir bald als pyrophosphorsaures Natron betrachten werden.

Versetzt man die alkalisch reagirende Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natron mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, die sich gegen Reagenzfarben neutral verhält, so erhält man einen gelben Niederschlag, $3AgO+PO^5$, worauf die Lösung eine saure Reaktion annimmt. Die doppelte Zersetzung findet zwischen 1 Aeq. dreibasisch phosphorsaurem Natron und 3 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd statt; sie läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$[(2NaO+HO)+PO^5]+3(AgO+NO^5)$$
$$=(3AgO+PO^5)+2(NaO+NO^5)+(HO+NO^5).$$

Nach der Fällung enthält die Flüssigkeit also 2 Aeq. salpetersaures Natron, was gegen Lakmus neutral ist, und 1 Aeq. salpetersaures Wasser oder Salpetersäurehydrat, was, vermöge seiner stark sauren Reaktion, der Lösung ebenfalls saure Reaktion ertheilt.

2° Dreibasisch phosphorsaures Natron ($3NaO+PO^5+24HO$). Setzt man zu einer Auflösung des vorigen Salzes kohlensaures Natron, so erhält man bei der Krystallisation ein stark alkalisches Salz, dessen Formel ist: $3NaO+PO^5+24HO$. Dies Salz verliert beim Erhitzen leicht sein Wasser; es ist dann $3NaO+PO^5$. Es kann geschmolzen werden, ohne daß es verändert wird, denn es bleibt stets dreibasisches Phosphat, was durch Wiederauflösen in Wasser das ursprüngliche Salz $3NaO+PO^5+24HO$ wieder giebt.

Eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt in der stark alkalischen Lösung dieses Salzes einen gelben Niederschlag: $3AgO+PO^5$ und die Lösung ist nach der Fällung neutral gegen Lakmus. Die folgende Gleichung drückt diese Zersetzung aus:

$$3NaO+PO^5+3(AgO+NO^5)=3AgO+PO^5+3(NaO+NO^5).$$

Die Flüssigkeit enthält also nach der Fällung nur 3 Aeq. salpetersaures Natron. Sie muß also neutral sein.

3° Dreibasisch phosphorsaures Natron

$$(NaO + 2HO) + PO^5 + 2HO.$$

Versetzt man die Auflösung des ersten gewöhnlichen dreibasisch phosphorsauren Natron, $(2NaO + HO) + PO^5 + 24HO$, mit überschüssiger Phosphorsäure, so erhält man beim Concentriren der Flüssigkeit ein krystallisirtes drittes Phosphat,

$$(NaO + 2HO) + PO^5 + 2HO,$$

worin die Phosphorsäure ebenfalls 3 Aeq. Basis enthält, aber nur 1 Aeq. Natron und 2 Aeq. basisches Wasser. Dies Salz reagirt stark sauer. Es giebt bei gelindem Erhitzen 2 Aeq. Krystallwasser ab, löst man dann das rückständige Salz $(NaO + 2HO) + PO^5$ in Wasser auf, so erhält man beim Krystallisiren dasselbe Salz mit 2 Aeq. Krystallwasser wieder. Bei stärkerem Erhitzen verliert es nach und nach zuerst 1 Aeq., und endlich 2 Aeq. basisches Wasser. Treibt man nur ein Aeq. basisches Wasser aus, so bleibt ein zweibasisches oder ein pyrophosphorsaures Salz $(NaO + HO) + PO^5$ zurück. Hat man aber das Erhitzen bis zur Austreibung allen Wassers fortgesetzt, so bleibt das einbasische oder metaphosphorsaure Salz, $NaO + PO^5$, zurück. Beim Wiederauflösen der ihres basischen Wassers ganz oder halb beraubten Salze in Wasser erhält sich die Modification, welche dem stattgefundenen Grade der Entwässerung entspricht, und das ursprüngliche Salz $(NaO + 2HO) + PO^5 + 2HO$ wird nicht wiedergebildet.

Eine *neutrale* Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der *sauren* Lösung des Salzes $(NaO + 2HO) + PO^5 + 2HO$, einen gelben Niederschlag, $3AgO + PO^5$ hervor; die Lösung reagirt *sauer*. Es ist nämlich:

$$(NaO + 2HO)\,PO^5 + 3(AgO + NO^5)$$
$$= (3AgO + PO^5) + (NaO + NO^5) + 2(HO + NO^5).$$

Da also die Lösung 1 Aeq. salpetersaures Natron und 2 Aeq. salpetersaures Wasser enthält, so muß sie stark sauer reagiren.

Zweibasische Phosphate oder pyrophosphorsaure Salze.

§ 480. Durch Glühen des ersten dreibasischen Phosphates, $(2NaO+HO)+PO^5+24HO$, erhält man, wie wir oben (§ 479) sahen, ein Salz, welches nach dem Wiederauflösen in Wasser und dem Krystallisiren der Formel: $2NaO+PO^5+10HO$ entspricht; die Eigenschaften desselben sind von denen des ursprünglichen Salzes sehr verschieden. Dies Salz wird gewöhnlich als pyrophosphorsaures Natron bezeichnet. Es verwittert nicht an der Luft.

Seine alkalisch reagirende Lösung giebt mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silberoxyd, $2AgO+PO^5$. Die Flüssigkeit ist dann neutral. Hiebei zersetzt sich 1 Aeq. des zweibasischen Phosphates mit 2 Aeq. salpetersaurem Silber:

$$2NaO+PO^5+2(AgO+NO^5)=(2AgO+PO^5)+2(NaO+NO^5).$$

2° Zweibasisch phosphorsaures Natron $(NaO+HO)+PO^5$. — Wenn man die Lösung des vorigen Salzes mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt, so läßt sich ein Salz $(NaO+HO)+PO^5$ erhalten, worin neben 1 Aeq. Natron noch 1 Aeq. Wasser als Basis enthalten ist. Dies Salz hat eine stark saure Reaktion. Man kann ihm sein Krystallwasser entziehen, ohne daß es dadurch eine wesentliche Modification erlitte; treibt man aber auch das basische Wasser aus, so löst Wasser hernach einbasisches Phosphat oder metaphosphorsaures Natron auf.

Dies Salz $(NaO+HO)+PO^5$ giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weißen Niederschlag, $2AgO+PO^5$, die Flüssigkeit ist sauer:

$$[(NaO+HO)+PO^5]+2(AgO+NO^5)$$
$$=(2AgO+PO^5)+(NaO+NO^5)+(HO+NO^5).$$

Man erhält dies zweibasische Phosphat $(NaO+HO)+PO^5$ auch, wenn man das dreibasische Phosphat,

$$(NaO+2HO)+PO^5+2HO,$$

soweit entwässert, daß es, außer seinem Krystallwasser, auch noch ein Aequivalent seines basischen Wassers verliert.

Einbasisches Phosphat oder metaphosphorsaures Natron.

§ 481. Wenn man das dritte dreibasische Phosphat,

$$(NaO+2HO)+PO^5+2HO,$$

oder das zweite zweibasische Salz, $(NaO+HO)+PO^5$ völlig wasserfrei macht, so erhält man ein Salz, worin 1 Aeq. Phosphorsäure nur noch mit 1 Aeq. Basis verbunden ist; seine Eigenschaften sind ganz verschieden von denen der Salze, woraus es entstand. Dies einbasische Phosphat oder das metaphosphorsaure Natron ist ein zerfließliches Salz, was aus seiner Lösung in Wasser nicht krystallisirt erhalten werden kann. Mit salpetersaurem Silberoxyde giebt es einen weißen Niederschlag von einbasisch phosphorsaurem Silberoxyde $AgO+PO^5$. Die Flüssigkeit ist nach der Fällung neutral:

$$(NaO+PO^5)+(AgO+NO^5)=(AgO+PO^5)+(NaO+NO^5).$$

Die einbasischen Phosphate coaguliren das Eiweiß, was die 2 und 3basischen Phosphate nicht thun.

§ 482. Diese Reihen von Phosphaten, die wir so eben am phosphorsauren Natron betrachtet haben, existiren für die meisten anderen Basen; nur sind die entsprechenden Verbindungen noch nicht hinlänglich untersucht. Mit Wasser kennen wir diese drei verschiedenen Verbindungen:

1° das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure oder dreibasisches Wasser-Phosphat, $3HO+PO^5$. Man erhält es immer, wenn man Phosphor auf nassem Wege, z. B. durch Salpetersäure oxydirt. Bei der Sättigung mit Basen erhält man mit ihr stets 3basische Salze.

2° Das Hydrat der Pyrophosphorsäure oder zweibasisches Wasser-Phosphat, $2HO+PO^5$. Man erhält es krystallisirt, wenn man die folgende Säure $HO+PO^5$ mit der richtigen Menge von

Wasser in Berührung bringt (§ 211). Beim Sättigen mit Natron erhält man ein Gemenge von zweibasischem und dreibasischem Salze, weil die Auflösungen der Hydrate der zwei- und einbasischen Phosphorsäure nicht sehr beständig sind, sondern rasch in dreibasische Säure übergehen.

3° Das Hydrat der Metaphosphorsäure oder einbasisches Wasser-Phosphat erhält man durch Rothglühen eines der vorigen Hydrate. Sättigt man seine wäßrige Lösung mit Natron, so erhält man ein Gemenge von einbasischem Salze, mit etwas zweibasischem und dreibasischem Salze.

Die meisten Chemiker sehen diese drei Reihen von Phosphaten als von drei verschiedenen Modifikationen oder drei isomerischen Zuständen der Phosphorsäure gebildet an. In allen drei Modificationen findet sich Phosphorsäure von derselben Zusammensetzung, aber von verschiedenen Eigenschaften. Die deutlichsten, oder die am besten bekannten Unterschiede dieser drei Zustände bestehen darin, daß in ihnen die Phosphorsäure in Bezug auf die Menge der Basis ein verschiedenes Sättigungsvermögen besitzt; so nennt man die in den dreibasischen Phosphaten enthaltene Säure gewöhnliche Phosphorsäure; 1 Aeq. derselben bildet mit 3 Aeq. einer Basis Salze, die wir als neutral betrachten, wie sie sich auch gegen Lakmus verhalten mögen. Die zweibasischen oder die Pyrophosphate enthalten die mit der vorigen isomere Pyrophosphorsäure; von der sich 1 Aeq. mit 2 Aeq. Basis zu neutralen Salzen verbindet. Die einbasischen oder Metaphosphate enthalten die Metaphosphorsäure, von der sich 1 Aeq. mit 1 Aeq. Basis zu neutralem Salz verbindet.

§ 483. Diese Eigenthümlichkeiten der Phosphorsäure lassen sich aber auch ohne die Annahme der Existenz dreier verschiedener isomerischer Zustände erklären, wenn man hier ein dem Gesetze des Gleichgewichts in der Mechanik ähnliches Princip zuläßt, was schon durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt erscheint. Ich werde es das Stabilitätsprincip der Molekular-Gruppirung nennen.

Die Moleküle der gewöhnlichen Phosphorsäure und der dreibasischen Phosphate bestehen aus Gruppen, die aus 1 Aequivalent

Phosphorsäure und 3 Aeq. Basis gebildet sind. Diese Gruppen oder Molekular-Systeme besitzen eine gewisse Stabilität und erhalten sich sehr fest. Bei allen doppelten Zersetzungen werden die drei Aequivalente der ursprünglichen Basis ganz oder theilweise ersetzt durch aequivalente Mengen anderer Basen, wobei indessen die dreibasische Gruppirung fortbesteht. Enthält das dreibasische Phosphat aber flüchtige Basen, Wasser oder Ammoniak, so können diese durch Erhitzen ausgetrieben werden. Dadurch wird die dreibasische Gruppirung zerstört und eine 2- oder 1basische Gruppirung wird erfolgen, je nachdem durch das Erhitzen 1 oder 2 Aeq. flüchtige Basis ausgetrieben sind. Die nun erfolgte Gruppirung wird ebensowohl, wie die frühere dreibasische Gruppirung ein Streben zeigen, sich zu erhalten. Durch doppelte Zersetzung können dann in diesen 2- oder 1basischen Gruppen die Basen durch aequivalente Mengen anderer Basen ersetzt werden; die 2- oder 1basische Gruppirung bleibt aber erhalten.

So erhalten sich bei allen schwächeren Einwirkungen diese drei Gruppen unverändert. In Folge kräftiger Einwirkungen können sie aber in einander übergeführt werden. Wir sahen oben, daß durch Erhitzung die dreibasische Gruppirung in eine 2- und 1basische verwandelt werden kann. Aber auch umgekehrt lassen sich die 1- und 2basischen Gruppirungen in 3basische umwandeln; man braucht sie nur mit einem Ueberschusse von starker Basis, wie Kali oder Natron, zu schmelzen. Unter dem Einflusse dieser Basen, zu denen die Säuren große Verwandtschaft haben, verbindet sich die Phosphorsäure mit möglichst viel Basis und bildet die dreibasische Gruppirung. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich auch auf nassem Wege diese Umwandlung nicht rasch erreichen, weil das Stabilitätsprincip des Molekular-Systems dieser Einwirkung zu widerstehen vermag, und erst mit Hülfe einer höheren Temperatur kann es überwunden werden.

Das aufgestellte Stabilitätsprincip in der Molekulargruppirung scheint in den chemischen Erscheinungen eine wichtige Rolle zu spielen; es erklärt sehr gut das verschiedene Verhalten, was wasserfreie und wasserhaltige Säuren zeigen. Die Hydrate der Säuren sind schon fertig gebildete Salzgruppen; bringt man sie

mit Basen zusammen, so wird nur das basische Wasser im Hydrate durch eine andere Basis ersetzt. Die wasserfreien Säuren müssen dagegen aus ganz verschiedenen Gruppen bestehen; oft verbinden sie sich mit Basen, unter Verwandlung ihrer ursprünglichen Gruppirung in Salz-Gruppen, erst bei höherer Temperatur; so daß diese wasserfreien Säuren sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht wie Säuren verhalten, denn sie verbinden sich nicht mit Basen.

Ebenso besitzen die Hydrate der Basen, z. B. Kalihydrat, schon eine salzartige Gruppirung, worin das Wasser die Rolle einer Säure spielt. Die hydratischen Basen werden also unmittelbar Salze bilden, selbst mit einer wasserfreien Säure, weil die Salz-Gruppe schon fertig gebildet ist und die Säure nur an die Stelle des Wassers zu treten braucht.

Chlorsaures Natron.

§ 484. Das chlorsaure Natron läßt sich auf dieselbe Weise erhalten, wie das chlorsaure Kali, indem man Chlorgas auf eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron wirken läßt. In der Flüssigkeit ist dann am Ende der Operation chlorsaures Natron und Chlornatrium; aber diese beiden Salze sind durch Krystallisation schwierig von einander zu trennen. Dagegen erhält man reines chlorsaures Natron leicht durch Zersetzung einer heißen und gesättigten Lösung von chlorsaurem Kali mit einer Lösung von doppeltweinsaurem Natron. Da das doppeltweinsaure Kali sehr schwerlöslich ist, so scheidet es sich fast vollständig ab, während man aus der Lösung durch Verdunsten leicht das chlorsaure Natron krystallisiren kann.

Borsaures Natron.

§ 485. Das neutrale borsaure Natron heißt im Handel Borax. Man findet ihn im Handel in zweierlei Zuständen: den gewöhnlichen Borax und den octaëdrischen Borax. Diese beiden Salze unterscheiden sich nur durch ihren Gehalt an Krystallwasser. Der gewöhnliche Borax hat die Formel: $NaO+2BO_3+10HO$;

er enthält 47,2% Wasser. Der octaëdrische Borax enthält dagegen nur 30,8% Wasser, entsprechend der Formel:

$$NaO + 2BO^3 + 5HO.$$

Der gewöhnliche Borax löst sich in 2 Th. siedendem und in 12 Th. kaltem Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch. Er verwittert an der Luft nur sehr wenig. Beim Erwärmen schmilzt er zuerst in seinem Krystallwasser; dann bläht er sich auf und hinterläßt nach stärkerem Erhitzen endlich eine schwammige Masse von wasserfreiem Borax. Bei höherer Temperatur geräth dann der Borax in feurigen Fluß und stellt dann eine zähe Flüssigkeit dar, die beim Erkalten nicht krystallisirt, sondern zu einer glasigen Masse erstarrt. Der geschmolzene Borax ist so zähe, daß man ihn in zarte Fäden ausziehen kann. Der verglaste Borax oder das sogenannte Borarglas löst in der Hitze die meisten Metalloxyde mit gewissen eigenthümlichen Farben auf, an denen man die einzelnen Metalloxyde erkennen kann. Dieses Verhalten ist von großem Werthe für die qualitative Analyse; besonders noch deshalb, weil es uns gestattet, äußerst geringe Mengen von Substanz auf diesem Wege der Untersuchung zu erkennen. Man bedient sich dazu meistens eines Platindrathes (Fig. 325), dessen eines Ende zu einem Oehr umgebogen ist. Dies Oehr taucht man, schwach befeuchtet, in gepulverten wasserfreien Borax, dem man dann ein Wenig von dem zu prüfenden Metalloxyde zusetzt. Man schmilzt nun alles vor dem Löthrohre (Fig. 326) zu einer Glasperle, worin das Metalloxyd gelöst ist; sie zeigt nach dem Erkalten die für das Metalloxyd charakteristische Farbe.

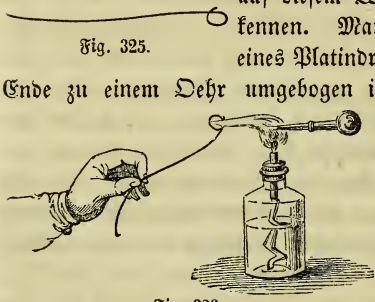


Fig. 325.

Fig. 326.

Als Flamme wendet man zu dieser Schmelzung entweder die einer Weingeistlampe, oder einer Oellampe, oder auch die einer Talgkerze an. Wenn das Metall verschiedene Oxydationsstufen besitzt, so kommt es vor, daß es dem Borax zweierlei verschiedene Färbungen zu ertheilen vermag, die nun gerade als Charaktere

zur Erkennung des Metalls benutzt werden, weil man im Stande ist, vor dem Löthrohre beide Oxydationsstufen nach Belieben hervorzubringen. Der leuchtende Theil b der Flamme (Fig. 327),

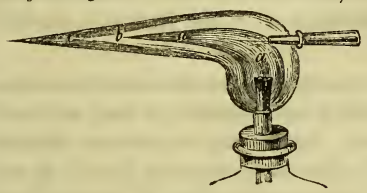


Fig. 327.

der den inneren dunkleren Theil aa' unmittelbar umgiebt, wirkt nämlich reducirend auf das Metalloxyd, weil in diesem Theile noch viele unverbrannte Theilchen brennbarer Substanz schweben, vorzüglich wenn das Löthrohr eine recht feine Oeffnung hat. Vor dem leuchtenden Theile b weiter nach außen, bei c wirkt die Flamme aber oxydirend, weil sie überschüssiges Sauerstoffgas enthält. Will man also dem Borarglase die Färbung ertheilen, die dem niedrigeren Oxyde eigen ist, so muß man es in dem Theile b erhitzen, will man aber die Farbe des höheren Oxydes hervorrufen, so muß man das Glas in c erhitzen. *)

---

*) Um es klar zu machen, wie es möglich ist, daß man mit der nämlichen Flamme nach Belieben die eine oder die andere Färbung des Borax hervorrufen kann, müssen wir hier einige Erläuterungen über die Flamme geben.

Wir wollen zuerst nur die Flamme eines verbrennenden Gases betrachten. Wenn man einen etwas starken Strom von Wasserstoffgas, der aus einer fein ausgezogenen Glasspitze (Fig. 328) ausströmt, anzündet, so bemerkt man deutlich, daß die sehr wenig leuchtende Flamme aus drei bestimmt geschiedenen Theilen besteht: 1. aus einem inneren dunklen Theile aa', worin reines Wasserstoffgas enthalten ist; 2. aus der leuchtenden Hülle feg, worin die Verbrennung des Wasserstoffs auf Kosten des Sauerstoffs der umgebenden Luft vor sich geht, ohne daß indessen der Luftzutritt dabei hinreichend wäre, um allen Wasserstoff zu verbrennen; 3. aus dem äußeren Mantel bcd, der sehr wenig leuchtet, worin die Verbrennung des letzten Wasserstoffs stattfindet und endlich Sauerstoff im Ueberschuß vorhanden ist. Die Hitze steigt am höchsten zwischen e und c nach der Spitze e zu, weil die Verbrennung dort am lebhaftesten vor sich geht und der Hauptstrom des stark erhitzten Gases seinen Weg hiedurch nimmt. Mehr gegen die Spitze c des

Fig. 328.

§ 486. Der Borax wird häufig technisch angewandt beim Löthen der Metalle. Um zwei Metallstücke auf einander zu löthen, legt man zwischen dieselben ein anderes Metall oder eine Metalllegirung mit niedrigerem Schmelzpunkte als das zu löthende

---

äußeren Mantels zu ist zwar ebenfalls die Temperatur noch sehr hoch, indessen findet sich dort ein Ueberschuß von Sauerstoff, weshalb auch dort die Flamme oxydirend wirken muß. Nähert man sich aber der Spitze a des inneren dunkleren Kegels, so findet man dort einen Ueberschuß von Wasserstoff, weil das Gas noch nicht mit genug Sauerstoff in Berührung gekommen ist, um vollständig zu verbrennen; folglich wird dieser Theil der Flamme reducirend wirken. Erhitzt man also den mit dem Metalloxyde versetzten Borax in der Spitze c des hellen Mantels, so wird das Glas die Färbung von dem Metalloxyde annehmen, welches sich bei dieser Temperatur in Berührung mit überschüssigem Sauerstoffe bilden wird; hätte man dem Boraxglase z. B. irgend ein Eisenoxyd zugesetzt, so würde das Glas dann die dem Eisensesquioxyde eigenthümliche Farbe bekommen haben. Erhitzt man das Glas aber in der Spitze a des inneren dunklen Kegels, so wird man die Färbung erhalten, welche dem Oxyde zukommt, was sich bei dieser niedrigeren Temperatur und bei einem Ueberschusse von Wasserstoff bildet; da im angenommenen Falle das Eisensesquioxyd zu Eisenoxydul reducirt werden würde, so müßte auch das eisenoxydhaltige Boraxglas hier die Färbung von Eisenoxydul annehmen. Bisweilen kann das Metalloxyd bei dieser Behandlung auch zu Metall reducirt werden. Diese Reduction wird durch Anwesenheit des Borax erschwert, indem die Borsäure eine große Verwandtschaft zu den Metalloxyden besitzt, wodurch diese letzteren hier eine größere Beständigkeit, als im freien Zustande zeigen.

Wir wollen nun den Fall setzen, daß die Flamme aus einem brennbaren Gase bestände, was in der Hitze zersetzbar ist, wie z. B. ölbildendes Gas. In diesem Falle lassen sich auch drei verschiedene Theile der Flamme unterscheiden: 1. der innere dunkle Theil, aus unverändertem Gase bestehend; 2. ein heller stark leuchtender Theil, worin das Gas, wegen unvollkommenen Zutritts von Sauerstoff eine theilweise Verbrennung erleidet; der Wasserstoff verbrennt zuerst, wodurch viel Kohlenstoff des ölbildenden Gases in diesem Theile der Flamme in Freiheit gesetzt wird, dessen weißglühende schwebende Theilchen diese Gegend der Flamme äußerst stark leuchtend machen; 3. einen äußeren viel weniger leuchtenden Mantel, worin die Verbrennung beendigt wird. Gegen die Spitze e der inneren leuchtenden Hülle zu liegt der heißeste Punkt; zwischen e und c

Metall. Man erhitzt nun die zu löthende Stelle so stark, daß das zwischengelegte leicht flüssigere Metall, das sogenannte Loth, zum Schmelzen kommt, aber nicht das zu löthende Metall. Hiebei müssen aber die beiden zu löthenden Metallflächen vollkommen

---

wirkt die Flamme oxydirend, zwischen a und e aber reducirend, da dort die Probe mit überschüssigem Brennstoff bei hoher Temperatur in Berührung kommt.

Fig. 329.

Die Flammen, welche sich um einen mit Alkohol, Oel oder sonst einer liquid gemachten brennbaren Substanz getränkten Docht bilden, sind von ganz derselben Beschaffenheit.

Die Flüssigkeit steigt in Folge der Capillarität im Dochte empor, wo sie durch die Wärmestrahlung der Flamme in hinlänglich hohe Temperatur versetzt wird, um, falls sie unzersetzt flüchtig ist, wie Weingeist, zu verdampfen, oder um in flüchtige Producte zersetzt zu werden, wie Oel und andere fette Substanzen. Diese Gase bilden den inneren dunklen Theil, der den Docht zunächst umgiebt und sich über ihn erhebt. Der übrige Theil der Flamme bietet dann dieselben Verhältnisse dar, wie die Flamme des ölbildenden Gases.

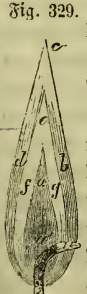


Fig. 330.

Der Brennstoff der Wachs- und Talgkerzen ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und umgiebt so den baumwollenen Docht (Fig. 329). In Folge der Wärmestrahlung der Flamme schmilzt die Substanz, so daß der Docht stets vom geschmolzenen Brennstoff umgeben ist, der sich in Folge der Capillarität in den Kanälen des Dochts erhebt. Wenn der Docht auch aus einer brennbaren Substanz besteht, so kann er doch nicht verbrennen, weil er sich in einer Region der Flamme befindet, wo kein Sauerstoff vorhanden ist. In seinem unteren Theile, wo er von der aufsteigenden Flüssigkeit getränkt ist, zersetzt er sich nicht einmal; nur obenauf verkohlt sich ein Theil desselben, da die Flüssigkeit dorthin nicht mehr in hinreichender Menge gelangt, um die Erhitzung desselben zu hindern. So wie der Brennstoff sich vermindert, bleibt ein stets größerer Theil des Dochtes bloß gelegt. Bald erhebt sich der obere Theil des Dochtes über den inneren dunklen Theil, er gelangt in die Gegend der Flamme, wo Sauerstoff zugegen ist und wird dabei eingeäschert. Es ist nun aber dieser Theil des Dochtes, worin sich keine Flüssigkeit mehr erhebt, sobald seine Capillar-Canäle desorganisirt sind, eine ganz unwirksame Masse, die viel

rein und frei von Oxyd sein, damit das geschmolzene Loth wirklich mit der Metallfläche selbst in Berührung kommt. Da sich diese oft bei der Schmelzhitze des Lothes oxydirt, und durch das gebildete Oxyd die innige Berührung der Metallstücke verhindert

---

Wärme absorbirt und die regelmäßige Verbrennung stört. Indem sich die Temperatur erniedrigt, hört ein Theil der Kohle auf zu brennen, die Flamme wird dann sehr rußend, wobei gleichzeitig ihre Leuchtkraft wesentlich abnimmt. Um die Flamme wieder in ihren ersten Zustand zu versetzen, muß man deshalb die obere Partie des Dochtes entfernen, d. h. das Licht putzen. Bei Wachskerzen ist dieses unnöthig (Fig. 330), weil deren viel dünnere Dochte durch zweckmäßiges Flechten die Eigenschaft erlangen, sich horizontal umzubeugen, so bald sie eine gewisse Länge erlangt haben. Der Docht erhebt sich dann nicht mehr vertikal in der Flamme, sondern er krümmt sich in dem Maaße, wie er sich verlängert, und sein Ende brennt im seitlichen Theile der leuchtenden Hülle fortwährend ab.

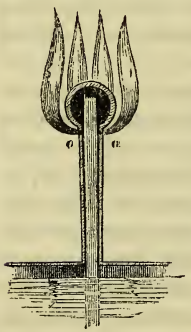


Fig. 331.

Seit einigen Jahren hat man Lampen construirt, worin man flüssige Kohlenwasserstoffe brennt, die ohne Zersetzung flüchtig sind, wie z. B. Terpenthinöl, Steinkohlen- oder auch Brandschiefer-Oele. Der Docht in diesen Lampen ist nicht verbrennlich, sondern besteht aus einem Asbestbündel, welches mit seinem unteren Theile in das flüchtige Oel taucht und sich in einem oben geschlossenen Metallrohr erhebt. Dies Rohr besitzt mehrere seitliche Oeffnungen o, o. Will man eine solche Lampe anzünden, so bringt man über das Rohr einen mit brennendem Alkohol gefüllten Metallring. Die dem Rohr mitgetheilte Wärme verwandelt das flüchtige Oel, welches den Asbest benetzt, in Dampf, der dann durch die Oeffnungen o, o ausströmt und sich dort entzündet. Man nimmt dann den Ring wieder ab und die bei der Verbrennnug des Oels entwickelte Wärme genügt, um fortwährend neue Dampfbildung zu bewirken. Es ist hiebei durchaus nöthig, daß das flüchtige Oel in diesen Lampen ganz vollständig verbrennt, weil die geringste unverbrannt entweichende Menge hinreicht, um einen sehr unangenehmen Geruch im Zimmer zu verbreiten. Es ist in diesen Lampen vorzugsweise ein Gemenge von Weingeist und Terpenthinöl als Brennstoff angewandt. Um die Verbrennung zu regeln, hat man sich eines sehr

wird, so hilft man diesem Uebelstande dadurch ab, daß man dem Lothe etwas Borax zusetzt. Indem nun dies Salz in feurigen Fluß kommt, bildet es auf der Metallfläche einen firnißartigen Ueberzug, wodurch die metallischen Theile vor Oxydation geschützt

---

sinnreichen Kunstgriffes bedient. Man läßt das Rohr (Fig. 331), worin sich der Docht befindet, in eine hohle Metallkugel endigen, die einen etwas größeren Durchmesser besitzt und etwas dick ist. So lange die Strahlen des brennbaren Dampfes nur schwach aus den Oeffnungen o hervordringen, erheben sich die Flämmchen sogleich vertikal, so daß die darüber befindliche Kugel stark erhitzt wird. Von der Kugel wird die Wärme zum inneren Rohr geleitet, wodurch ein reichlicheres Verdampfen der den Docht benetzenden Flüssigkeit veranlaßt wird. Dringt aber der Dampf reichlicher aus den Oeffnungen hervor, so entfernt sich die Richtung der Flamme mehr von der Achse, die Kugel wird in Folge dessen weniger erhitzt, auch das innere Rohr wird sich abkühlen und so die Verdampfung des brennbaren Dampfes abnehmen.

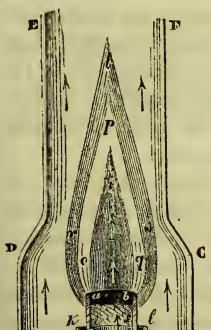


Fig. 332.

Man erhält bei einer Oellampe keine Flamme von beträchtlicher Ausdehnung mittelst eines baumwollenen Dochtes, der nur einfach in das Oel taucht. Da die atmosphärische Luft nur im äußeren Umfange der Flamme Zutritt hat, so kann man ihr keine bedeutende Größe geben, ohne daß nicht die Flamme rußend wird, weil der Kohlenstoff des Oeldampfes nur unvollständig zersetzt wird. Sobald man sich aber geflochtener baumwollener ringförmiger Dochte abcd (Fig. 332) bedient, die in einem Metallringe kmgefhln, der mit dem Oelbehälter in Verbindung ist, gehalten werden, so lassen sich die Flammen beliebig groß erhalten. Die Flamme selbst ist dann ringförmig; die Luft kommt jetzt mit ihr nicht bloß in ihrer äußeren Umgebung, sondern auch in ihrem Inneren in Berührung. Der Luftzutritt läßt sich dann noch vermehren, wenn man die Flamme mit einem gläsernen Kamin AEFB umgiebt, welcher sich einige Decimeter hoch über sie erhebt. Er bringt einen starken Luftzug hervor, der die Flamme nun von außen und von innen umgiebt, weshalb man dieser Art Lampen den Namen Lampen mit doppeltem Luftzuge gegeben hat. Die Gestalt des gläsernen Kamins oder Schorn-

werden; außerdem löst der flüssige Borax die auf den zu löthenden Metallflächen etwa befindlichen Oxydtheile auf. Preßt man dann die beiden Theile auf einander, so wird mit dem überflüssigen Loth auch der Borax herausgepreßt.

---

steins und seine Anordnung in Bezug auf die Flamme sind von großem Einfluß auf die Stärke und Länge derselben. An einer gut construirten Lampe muß sich der gläserne Schornstein heben und senken lassen; man bestimmt dann durch Probiren die Stellung, bei der die Lampe am hellsten brennt und die Kohle am vollständigsten verbrannt wird. Ist der Zug zu stark, so wird die Flamme zwar sehr stark leuchtend, da aber die Verbrennung in einem zu kleinen Raume vollständig vor sich geht, so erlangt dann die Flamme nicht die gehörige Ausdehnung. Ist der Zug aber zu schwach, so wird die Flamme zu stark, weil sich die brennbaren Gase dann hoch erheben, bevor sie die zu ihrer vollständigen Verbrennung erforderliche Menge Sauerstoff antreffen. Die Flamme ist dann wenig leuchtend und rußend.

Die Gestalt, die man den gläsernen Schornsteinen der Lampen gewöhnlich giebt, besteht in einer Verbindung zweier verschieden weiter Cylinder; unten befindet sich der weitere Cylinder, er verengert sich in der mittleren Höhe der Flamme CD. Diese Verengerung bezweckt, den äußeren Luftstrom von seiner gerade aufsteigenden Richtung ab, gegen die Flamme zu lenken, in der dadurch die Verbrennung lebhafter wird.

Fig. 333.

Bei gewissen Lampen hat man die Leuchtkraft dadurch beträchtlich vermehrt, daß man dem Kamine fast in seiner ganzen Höhe nahe zu denselben Durchmesser giebt, aber im Niveau der Flamme eine Einschnürung aa' (Fig. 333) anbringt. Der bedeutende Durchmesser, den man dem unteren Theile des Kamins giebt, bringt einen starken Zug hervor, und die Einschnürung führt dann einen raschen Strom heißer Luft der Flamme zu.

Wenn der Docht einer Oellampe nicht verkohlt werden soll, so muß er bis oben hin stets hinreichend mit Oel getränkt sein; wenn aber das meiste Oel verbrannt ist, so wird dann auch der Docht weniger vollständig getränkt und der Docht dann verkohlt; seine Capillar-Canäle werden verändert, der flüssige Brennstoff gelangt nicht mehr bis zum obersten Theile, wodurch die Leuchtkraft der Lampe beträchtlich vermindert wird. Dieser Uebelstand ist bei den Carcel'schen Lampen vermieden; in diesen setzt ein Uhrwerk kleine Druckpumpen in Bewegung, die stets mehr Oel bis zur Spitze des

Der Borax wird hauptsächlich beim Löthen von Gold und Silber angewandt. Beim Löthen von Kupfer und Messing bedient man sich des Colophons oder des Salmiaks. Diese beiden Substanzen wirken auf die dem Metall anhängenden Oxyde reducirend.

Der gewöhnliche Borax $NaO+2BO^3+10HO$ ist unbequem zum Löthen wegen seines starken Aufblähens, bevor er in feurigen Fluß kommt, und wegen des damit verbundenen Verlustes. Man zieht deshalb den oktaëdrischen Borax vor, der nur halb so viel Wasser als der gewöhnliche enthält.

§ 487. In früheren Zeiten kam aller Borax aus Indien, China, Persien und Peru, wo man ihn durch Abdunsten kleiner Salzseen erhielt. Dieser Borax wurde in Europa unter dem Namen roher Borax oder Tinkal eingeführt; er wurde dann der sogenannten Raffination unterworfen. Jetzt wird ein großer Theil des verbrauchten Borax aus toskanischer Borsäure und künstlichem kohlensauren Natron bereitet.

Die rohe Borsäure, sowie sie durch Abdampfen des Wassers der Suffionen erhalten wird, enthält nur 74 bis 83% krystallisirte Säure. Nach einmaligem Umkrystallisiren enthält sie nur noch sehr wenig fremde Substanzen. Auf 1000 Kil. Borsäure nimmt

---

Dochtes emportreiben, als dort verbrannt wird. Das überflüssige Oel fließt wieder zurück in den Behälter.

Man bemerkt oft in alten Baumwolldochten, daß sie in Oellampen nur schlechte Dienste leisten. Dies rührt daher, daß die Holzsubstanz, aus der die Dochte bestehen, eine freiwillige Veränderung erlitten hat, die mehr oder weniger vollständig die Capillar-Canäle zerstört hat. Das Oel steigt dann viel schwieriger in den veränderten Dochten empor, sie verkohlen rasch und die Lampe leuchtet schlecht.

Bläst man mit einem Löthrohr in die Flamme einer Weingeistlampe oder einer Kerze, so wird die erhaltene Flamme der von Lampen mit doppeltem Luftzuge sehr ähnlich; der innere Luftstrom wird hier durch das Blasen mit dem Löthrohre hervorgebracht. Die Oxydationsflamme liegt in der Spitze c, und die Reductionsflamme zwischen a und b. Zu Reductionsversuchen giebt man dem Löthrohr nur eine sehr kleine Oeffnung, um nicht viel Sauerstoff mit der Luft ins Innere der Flamme zu bringen.

man 1200 Kil. kohlensaures Natron und etwa 2000 Kil. Wasser. Die Mutterlaugen einer früheren Operation oder die Verdichtung des zur Heitzung angewandten Dampfes liefern einen Theil des Wassers.

Man macht zuerst im Kessel A (Fig. 334), der mit Blei gefüttert ist, eine Lösung von kohlensaurem Natron. Auf den Boden

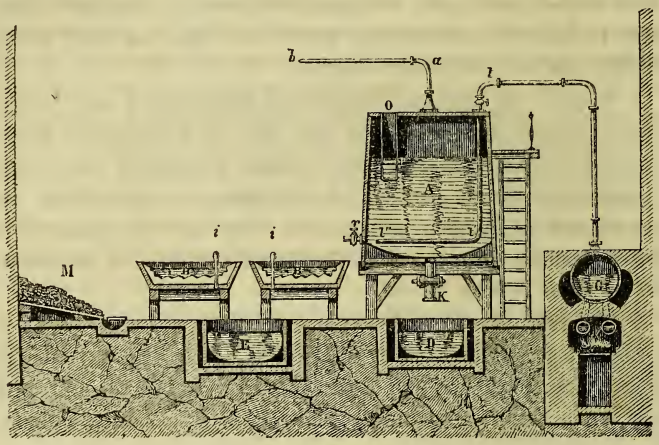


Fig. 334.

des Kessels läßt man Wasserdampf strömen, der sich aus einem Hochdruck-Dampfkessel G entwickelt. Ein Hahn t gestattet die beliebige Regulirung des einströmenden Dampfes. Das Dampfrohr ist am Boden des Bottichs in einen horizontalen Kreis gebogen, die zahlreichen Löcher, von denen es durchbohrt ist, gestatten dem Dampfe den Austritt. Ist das kohlensaure Natron gelöst und die Temperatur der Lösung allmählig auf 100° gestiegen, so fügt man allmählig in kleinen Portionen von 4—5 Kil. die Borsäure zu, so daß durch die entweichende Kohlensäure kein Uebersteigen der Flüssigkeit stattfinden kann. Der Kübel wird fast ganz bedeckt gehalten, um einem Wärmeverluste vorzubeugen. Ist endlich alle Borsäure eingetragen, so erhitzt man die Flüssigkeit von Neuem und bringt die Temperatur allmählig auf 104—105°. Man hört nun auf mit Zuleitung von Wasserdampf und läßt die

Flüssigkeit 12 Stunden lang absetzen. Es bildet sich ein Absatz von unlöslichen Substanzen am Boden des Kübels. Man zieht dann die klare Lösung durch den Hahn r in die hölzernen, mit Blei gefütterten Krystallisationsgefäße ab.

Nach beendeter Krystallisation läßt man die Mutterlaugen in die gußeisernen Behälter E mittelst der Spunde i ab. Man macht dann die Krystalle mit eisernen Meißeln los, legt die Krystallplatten zum Abtropfen auf die geneigte Ebene M; die abfließende Mutterlauge sammelt sich in einem besonderen Behälter.

Der im Kübel A entstandene Absatz wird durch das weite Abzugsrohr K entleert; er fällt in den gußeisernen Behälter D, aus dem man ihn dann wieder hervorzieht, um ihn auszuwaschen.

§ 488. Der so erhaltene Borax kann so noch nicht in den Handel geliefert werden, nicht sowohl weil er noch nicht hinreichend rein wäre, als vielmehr nur deshalb, weil die Krystalle noch nicht den Grad von Festigkeit besitzen, den die Consumenten verlangen. Man raffinirt ihn noch einmal, indem man ihn nochmals sehr langsam krystallisiren läßt, wodurch man ein festeres Salz erhält.

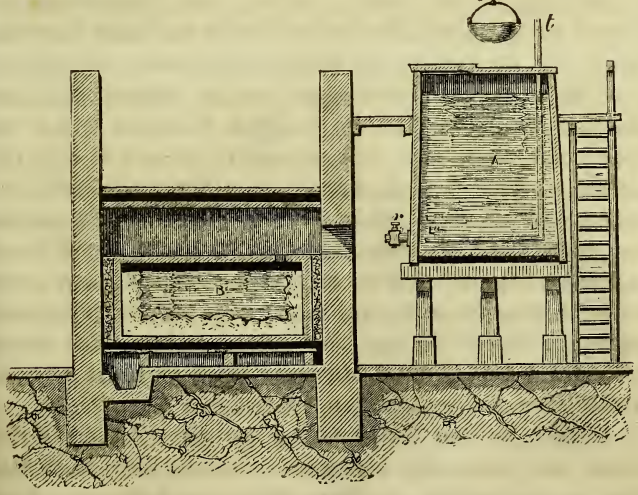


Fig 335.

Der Borax wird in einem großen Kübel A (Fig. 335), der mit Blei gefüttert ist, aufgelöst; etwa 9000 Kil. Borax mit der zur Lösung erforderlichen Menge Wasser. Man erhitzt mittelst Wasserdampf, der vom Dampfkessel auf den Boden des Kübels geleitet wird. Das Salz wird in einen Korb von Eisenblech C gebracht, den man an einer Kette eben bis unter die Oberfläche des Wassers im Kübel herablassen kann. Die Flüssigkeit wird im Verhältnisse, wie sich mehr Salz in ihr auflöst, dichter, und sinkt auf den Boden des Kübels nieder. Sobald der Borax im Korbe gelöst ist, füllt man eine neue Portion in ihn ein. Auf jeden Centner Borax fügt man der Lösung 8 Kil. krystallisirtes kohlensaures Natron zu. Wenn dann die Lösung bei etwa 100° C, wobei diese Lösung geschieht, 21° Baumé zeigt, so läßt man die siedend heiße Lösung in den großen Krystallisirbehälter B ab, der an einem sehr ruhigen Orte aufgestellt werden muß, um zu verhüten, daß Erschütterungen seine Krystallisation stören. Man sucht die Abkühlung möglichst langsam stattfinden zu lassen, indem man den Kübel bedeckt erhält und auch wohl seine Wände mit Strohmatten und Brettern umgiebt. Nach 25 bis 30 Tagen kann man die Krystallisation als beendigt ansehen; das Thermometer zeigt dann in der Flüssigkeit 25—30°; diese wird mit einem Heber abgezogen und die Krystalle mit Meißel und Hammer losgearbeitet.

§ 489. Um den oktaëdrischen Borax zu erhalten, macht man die Lösung des rohen Borax in demselben Kübel und eben so wie vorher; nur macht man sie concentrirter, so daß sie etwa 30° Beaumé bei 100° C zeigt, worauf sie in den Krystallisirbehälter abgelassen wird. Die Krystallisation des oktaëdrischen Borax beginnt dann, sobald die Temperatur auf 79° gesunken ist; sie dauert dann fort bis zu 56°. Man muß dann rasch mit einem Heber die übrige Mutterlauge abziehen, damit nicht der gewöhnliche oder prismatische Borax sich auf dem ersteren absetze. Aus der in große Becken abgelassenen Mutterlauge erhält man eine reichliche Krystallisation von gewöhnlichem prismatischen Borax.

§ 490. In den Fabriken, wo der rohe Indische Borax raffinirt wird, ist es sehr wichtig, dies Produkt einer vorläufigen Probe zu unterwerfen, um seinen Gehalt zu bestimmen. Diese

Probe ist auf alkalimetrischem Wege leicht auszuführen (§ 440). Diese Methode stützt sich darauf, daß die Borsäure, in welcher Menge sie auch zugegen sein mag, die blaue Lasmustinktur nur weinroth färbt, während der geringste Ueberschuß von Schwefelsäure diese Tinktur sogleich zwiebelroth färbt. Wenn man also eine mit Lakmustinktur gefärbte Boraxlösung allmählig mit mehr und mehr Schwefelsäure versetzt, so wird die Lösung die weinrothe Farbe behalten, so lange noch etwas borsaures Natron unzersetzt in der Lösung enthalten ist. Sobald die letzten Reste desselben durch die Schwefelsäure zersetzt und in schwefelsaures Natron verwandelt sind, so wird dann die geringste Menge von Schwefelsäure, im Ueberschusse zugesetzt, das Weinroth in das Zwiebelroth verwandeln.

Die Arbeit wird in folgender Weise ausgeführt: Man löst 15 Gr. Borax in 50 Cubikcentimeter heißem Wasser, färbt die Flüssigkeit ein wenig mit Lakmus und gießt nun aus einer graduirten Bürette nach und nach die Normalsäure zu, bis das Zwiebelroth erscheint. Man bemerkt sich die Zahl der zugesetzten Theilstriche. Hiebei ist jedoch auf folgendes wohl zu achten: So lange die Lösung heiß ist, macht die große Menge der in der Lösung enthaltenen Borsäure die Farbenänderung minder merklich. Nähert man sich dann der vollständigen Zersetzung, so läßt man zweckmäßig die Flüssigkeit erkalten, damit die größere Menge der Borsäure sich in Krystallen absetzen könne, worauf man die Normalsäure bis zur Farbenänderung zusetzt.

Allerdings hindern das schwefelsaure Natron und die Borsäure die Reaction der Schwefelsäure auf Lakmus ein wenig; man hat indessen durch Versuche gefunden, daß etwa ½ Theil der Bürette genügt, um dies Hinderniß zu überwinden, so daß man in dem Augenblicke, wo die weinrothe Farbe in die zwiebelrothe übergeht, ½ Theil Säure zu viel zugesetzt hat, den man also von der Gesammtmenge der verbrauchten Säure abzuziehen hat.

Das Aequivalent-Gewicht des wasserfreien borsauren Natron, $NaO + 2BO^3$, ist 1259,6 und das relative Gewicht des zu seiner Umwandlung in schwefelsaures Natron erforderlichen Aequivalentes von Schwefelsäurehydrat ($HO + SO^3$) ist 612,5. In dem 100

Theile der Bürette erfüllenden Gesammtvolum der Normal-Schwefelsäure sind 5 Gr. Schwefelsäurehydrat ($HO+SO^3$) enthalten, die also 10,282 reinen wasserfreien Borax zersetzen kann.

Man unterwirft also stets 10,282 Gr. Borax der Prüfung, wozu er in etwa 50 Cubikcentimeter Wasser gelöst wird. Ist der Borax rein und wasserfrei, so muß man 100 Theile der Normalsäure zusetzen und man sagt dann, der Borax enthält 100 Procent wirklichen Borax. War der Borax reiner prismatischer Borax, so mußte er 50,2 Th. Säure erfordern, also 50,2% reinen Borax enthalten.

Noch größere Genauigkeit erlangt die Bestimmung, wenn man die Probe mehrmals wiederholt. Man löst dann 4mal 10,282 Gr. = 41,128 Gr. Borax in 200 Cubikcentimeter Wasser und wendet zu jedem Versuche ¼ des Gesammtvolums der Lösung an,

§ 491. Man kennt noch eine zweite Verbindung von Borsäure mit Natron. Sie wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Borax mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron. Man löst die Masse in siedendem Wasser, worauf sich Krystalle ausscheiden, deren Zusammensetzung der Formel entspricht: $NaO+BO^3-8HO$.

Unterschwefligsaures Natron.

§ 492. Dieses Salz hat durch seine Anwendung in der Daguerrotypie eine gewisse Wichtigkeit erlangt. Man bedient sich desselben, um das Silbersalz von der Platte zu entfernen, was beim Verweilen derselben in der Camera obscura noch unverändert geblieben ist. Chlor-, Brom- und Jod-Silber werden nämlich mit Leichtigkeit von unterschwefligsaurem Natron aufgelöst.

Man erhält das unterschwefligsaure Natron durch Auflösung von Schwefel in einer heißen und concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natron bis zur Sättigung. Beim Verdunsten erhält man aus der Lösung große durchsichtige Krystalle, die der Formel entsprechen: $NaO+S^2O^2+5HO$. Beim Erhitzen schmilzt dies Salz zuerst in seinem Krystallwasser; bei vorsichtigem Erhitzen läßt sich dem Salze ohne weitere Zersetzung all sein Wasser entziehen. Bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt und es bildet sich schwefelsaures Natron nebst Schwefelnatrium.

Verbindung des Natrium mit Chlor.

§ 493. Chlor und Natrium bilden mit einander nur eine einzige Verbindung, unser gewöhnliches Kochsalz. Das Chlornatrium findet sich im Meerwasser in großer Menge, woraus auch ein bedeutender Theil des im häuslichen Leben verbrauchten, sowie des technisch verwandten Salzes gewonnen wird. Es führt deshalb in Ländern, wo diese Gewinnung des Salzes stark betrieben wird, den Namen Seesalz. Es findet sich aber auch in bedeutenden Massen im Inneren der Erde, Flötze oder Stöcke bildend; das so gewonnene Salz führt den Namen Steinsalz.

Das Chlornatrium ist in kaltem und in heißem Wasser fast gleich löslich. Seine Löslichkeit stellt sich auf der obigen Tafel (§ 367) in einer geraden Linie dar, die sehr wenig gegen die Achse der Temperaturen geneigt ist. 100 Th. Wasser lösen 37 Th. Kochsalz, so daß also eine gesättigte Lösung 27% Salz enthält.

Das Chlornatrium krystallisirt in Würfeln, die bei rascher Verdunstung sehr klein bleiben; sie häufen sich dann meistens so aneinander, daß vierseitige, innen hohle Pyramiden entstehen, deren Wände treppenförmig erscheinen, weil die Reihen der kleinen Würfel gegen die Spitze der Pyramide zu stets etwas zurückgerückt erscheinen (Fig. 336). Man kann sich ihre Bildung folgendermaßen denken: Gesetzt es habe sich ein kleiner Würfel von Salz auf der Oberfläche der Lösung gebildet, der nun vermöge seines specifischen Gewichtes zu Boden zu sinken strebt; so wird er doch durch Capillarwirkung auf der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten (Fig. 337). Bald

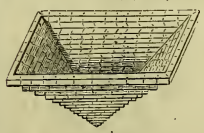


Fig. 336.

Fig. 337.

Fig. 338.

Fig. 339.

Fig. 340.

bilden sich neue Krystalle, die sich an den ersten und zwar nach seinen vier oberen horizontalen Kanten ansetzen. Das ganze System senkt sich tiefer in die Flüssigkeit (Fig. 338). Es gruppiren sich neue Krystalle um das erste Quadrat, die ein neues Quadrat bilden. So erhält die Krystallgruppe das Ansehen von Fig. 339. Nach dem Absatz des dritten Quadrates gestaltet es sich wie in Fig. 340 u. s. w. Es ist übrigens klar, daß sich die Krystalle vorzugsweise an der Oberfläche der Flüssigkeit entwickeln müssen; denn da das Salz in der Wärme wie in der Kälte gleich löslich ist, so scheidet es sich nicht in Folge einer Abkühlung der Flüssigkeit aus, sondern in Folge von Verdunstung, die nur an der Oberfläche der Flüssigkeit erfolgt. Wir nahmen oben an, daß stets nur eine einzige Reihe von kleinen Würfeln an den horizontalen Kanten des vorher gebildeten Quadrats entstände; es können sich aber auch 2, 3 oder 4 Reihen in derselben Horizontalebene bilden, sobald nur die Krystallgruppe nicht unmittelbar nach der Bildung der ersten Reihe tiefer einsinkt in die Flüssigkeit. Folglich kann das Verhältniß der Höhe der hohlen Pyramiden zur Größe ihrer Basis variiren, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger ruhig oder die Capillarwirkung mehr oder weniger stark war.

Das in Würfeln krystallisirte Chlornatrium enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Bei nassem Wetter nimmt es aus der Luft Wasser auf und wird dadurch feucht; bei trockenem Wetter giebt es dies Wasser wieder ab. In den großen Krystallen ist fast stets ein wenig Mutterlauge eingeschlossen zwischen den einzelnen Krystallschichten. Der Anwesenheit dieses Wassers schreibt man gewöhnlich die Eigenschaft des Kochsalzes zu, daß es bei raschem Erhitzen verknistert.

Läßt man eine Kochsalzlösung bei sehr niedriger Temperatur, z. B. bei -15° krystallisiren, so erhält man Krystalle, die nicht dem regulären Systeme angehören, und Wasser enthalten, entsprechend der Formel: $NaCl+4HO$. Sobald sie einer Temperatur von -10° ausgesetzt werden, verlieren sie ihr Wasser, selbst mitten im Wasser.

§ 494. Das Steinsalz bildet gewöhnlich Stöcke in den Schichten des Muschelkalks, der zur Gruppe der Trias gehört. Die Salzstöcke finden sich meistens eingelagert zwischen Schichten oder vielmehr in linsenförmigen Lagern von Gyps. Bisweilen ist das Steinsalz weiß und rein, und zeigt dann einen deutlichen Blätterdurchgang nach den Würfelflächen; bisweilen ist es gelb oder roth gefärbt durch Eisenoxyd.

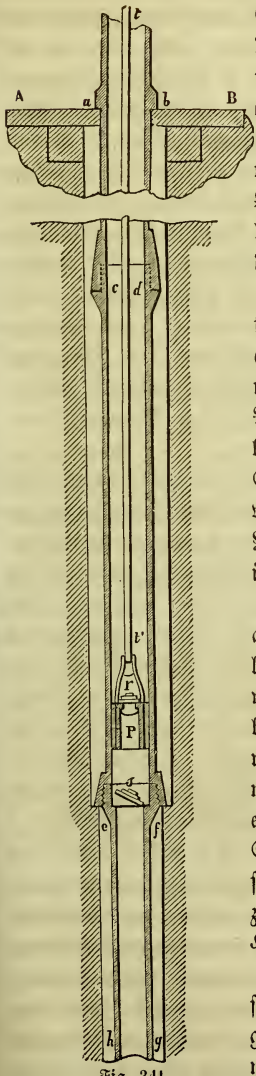


Fig. 341.

Wenn das Steinsalz rein genug ist, so fördert man es direct aus der Erde, entweder durch Tagebau, wenn es sich nahe an der Oberfläche findet, oder mittelst Anlage von Schachten und Stollen, wie bei Steinkohlenbergwerken. Das geförderte Salz wird auf Mühlen gemahlen. Die vorzüglichsten Steinsalzwerke sind die von Wieliczka in Polen und die von Cardona in Spanien.

Einige Arten von Steinsalz besitzen die auffallende Eigenschaft, während der Auflösung im Wasser schwach zu zerknistern, wobei sich gleichzeitig eine Gasentwickelung bemerken läßt. Dies Gas giebt sich als reines Wasserstoffgas zu erkennen; es war mitten im Salze unter einem starken Drucke eingeschlossen, sobald bei der Lösung des Salzes in Wasser die Wände des Krystalls hinreichend dünn geworden sind, so zersprengt es mit Geräusch die Wände der Höhlungen, die es enthalten.

Wenn das natürliche Salz aber unrein ist, so muß es durch Auflösung und Krystallisiren gereinigt werden. Die Auflösung geschieht meistens in den Gruben selbst. Man

treibt von der Oberfläche bis etwa in die Mitte des Salzstockes ein Bohrloch nieder, dem man etwa 15 Centimeter Durchmesser in den ersten 30—40 Metern, bei größerer Tiefe aber nur 10 Centimeter Durchmesser gieb. Man hängt in diesem Loche kupferne Röhren auf, die aus mehreren aneinander geschrobenen Stücken bestehen. Das untere Ende des Rohrs ist geschlossen; es ist aber 2—3 Meter vom unteren Ende nach oben zu mit kleinen Löchern durchbohrt, durch die das Wasser einströmen kann. Die Röhrensäule wird oben an einem sehr starken Balken AB (Fig. 341) aufgehängt, der wiederum in einer starken Mauerung solid befestigt ist. Ein Theil cdef des Rohrs dient als Pumpenstiefel; dieser ist bei cf mit einem vorstehenden Rande versehen; von hier verengert sich das Bohrloch, so daß sich also der obere Theil cdef des Rohrs mit jenem vorstehenden Rande ef auf das Gestein stützt. Eben da wird auch das feste Ventil des Pumpwerks angebracht.

Man läßt dann das Wasser zwischen der Außenwand des Rohrs und der Innenwand des Bohrloches hinabfließen; dies gelangt so zu dem Steinsalzstock und löst dort Salz auf; das dichtere Salzwasser zieht sich auf den Boden des Bohrloches, wo sich gerade die offene untere Mündung der Röhrensäule befindet. Diese Säule erfüllt sich mit Salzwasser, bis die Säule desselben dem Drucke der äußern ringförmigen Säule von süßem Wasser das Gleichgewicht hält. Setzen wir die Dichtigkeit des reinen Wasser zu 1,00, so ist die des gesättigten Salzwassers etwa 1,20. Hat also das Bohrloch eine Tiefe von 200 Meter, so wird die ringförmige Säule von süßem Wasser auch 200 Meter Höhe haben; während sich die innere Säule des Salzwassers in den Röhren zu $\frac{1,00}{1,20} . 200^m = 166$ Meter erheben wird. Die Säule des Salzwassers wird also 34 Meter unter der Erdoberfläche stehen bleiben und bis zu dieser Höhe mittelst der Pumpe gehoben werden müssen. Der Kolben P der Pumpe wird am Ende einer langen Eisenstange befestigt, die von einem Wasserrade in Bewegung gesetzt wird.

Während der ersten Zeit des Betriebes zeigt sich das zu Tage geförderte Wasser nicht mit Salz gesättigt, weil es zu kurze Zeit mit dem Steinsalz in Berührung war. Nach einigen Monaten,

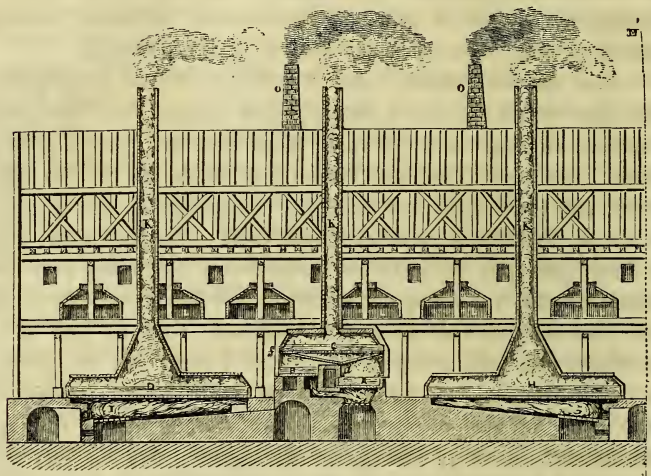
wo sich große Höhlungen im Steinsalzstocke gebildet haben, ist dem zufließenden süßen Wasser Gelegenheit zum längeren Verweilen im Steinsalz gegeben; da die Pumpe nur die tieferen Flüssigkeitsschichten emporhebt, also auch die dichteren, so fördert sie dann gesättigtes Salzwasser zu Tage, was 27% Salz enthält.

Das für den Zufluß zum Bohrloch bestimmte Quellwasser läßt man in ein Bassin gelangen, was unmittelbar über dem Bohrloch angelegt wird, so daß dieses stets mit Wasser gefüllt bleibt. Der obere Theil der Röhren geht durch dies Becken hindurch; aus jenen fließt das geförderte Salzwasser in eine Leitung, die es in ein anderes bedecktes Bassin führt. Die Salzwasser sind meistens sehr rein; sie enthalten meistens nur ein wenig schwefelsaures Natron, ein wenig Chlorcalcium und Chlormagnesium; sie sind zwar mit schwefelsaurem Kalk gesättigt, doch ist dies Salz in Wasser nur sehr wenig löslich. Man dampft also die Lösung in der Wärme ein, wo dann das Salz in Krystallen abgeschieden wird. Da indessen die zu verdampfenden Wassermassen sehr bedeutend sind, so ist es von großer Wichtigkeit, daß die Vorrichtungen für das Abdampfen zweckmäßig eingerichtet sind, um die größest mögliche Ersparniß an Brennmaterial zu gestatten. Die Figuren 342 und 343 zeigen einen Theil des Gebäudes, worin auf der Saline Rottenmünster in Würtemberg die Salzsoole eingedampft wird. Fig. 343 zeigt den Grundriß des Gebäudes. Fig. 342 zeigt einen vertikalen Durchschnitt nach der Linie XY des Grundrisses.

Die Salzsoole gelangt aus dem bedeckten Bassin zuerst in einen großen Eisenblechkessel C mit flachem Boden, der durch den Dampf erhitzt wird, der sich aus den Kesseln A und B entwickelt. Die Lösung wird so auf etwa 100° erhitzt, worauf man sie in die beiden Abdampfkessel oder Pfannen A und B gelangen läßt, von denen der eine, A, durch den unmittelbar darunter liegenden Heerd F geheizt wird, den man mehrmals unter dem Kessel circuliren läßt, bevor man ihn ins Kamin O entweichen läßt. Die Soolen werden im Sieden rasch abgedampft, und das Verdampfte durch neue aus dem Kessel C hinzugelassene Flüssigkeit ersetzt. Man dampft dann soweit ein, daß sich auf der Ober-

fläche eine Kryſtallhaut bildet. Ein großer Theil der fremden Salze, vorzüglich ein Doppelſalz aus den ſchwefelſauren Salzen

Fig. 342.



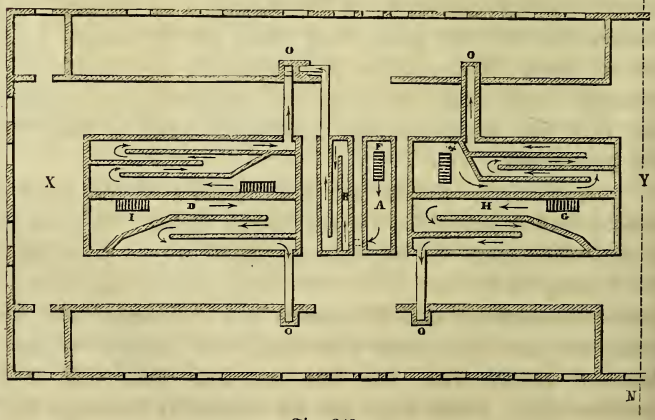


Fig. 343.

von Kalk und Natron, wird dann abgeſchieden und hat ſich als feſte Kruſte an den Wänden des Keſſels abgeſetzt. Wir ſagten

vorher, daß der Kessel C nur durch den Dampf geheizt wird, der von den Abdampfkesseln A und B entwickelt wird; dabei hat man aber Sorge zu tragen, daß das durch Verdichtung des Wasserdampfs unter dem Boden des Kessels C angesammelte Wasser nicht wieder in die unteren Kessel zurückfließen kann. Zu diesem Zwecke werden diese letzteren mit den beiden Dächern de, df, bedeckt, die aus kleinen Holzplatten bestehen, welche nicht dicht an einander schießen, aber geneigt über einander liegen. Das verdichtete Wasser fließt auf diesen Dächern ab in eine Rinne, die es fortleitet.

Die concentrirten Soolen der Kessel A und B werden dann in andere größere Kessel, H, D, gebracht, die durch Heerde geheizt werden, und unter denen man den Rauch erst einige Male circuliren läßt, um die entwickelte Wärme möglichst vollständig zu benutzen. In diesen erfolgt dann die Krystallisation des Salzes. Ein Arbeiter zieht fortwährend mit einer Harke das krystallisirte Salz nach dem Rande des Kessels, wo es auf einer kleinen geneigten Ebene abtropft; durch dies Harken wird die Krystallisation in der Flüssigkeit stets gestört, also auch die Bildung großer Krystalle und das Einschließen von Mutterlauge in ihnen zweckmäßig verhindert. Die vom Salze abtropfende Mutterlauge fließt wieder zurück in den Kessel. Im Verhältniß wie der Stand der Flüssigkeit in den Krystallisirkesseln H, D sinkt, läßt man aus den Kesseln A und B neue Flüssigkeit nach, so daß die Krystallisation ununterbrochen fortgeht. Erst wenn die Kruste auf dem Boden des Kessels, der sogenannte Pfannenstein, jenes schwefelsaure Doppelsalz von Kalk und Natron, eine so bedeutende Dicke erlangt hat, daß die Wärmeleitung dadurch erschwert wird, unterbricht man das Abdampfen und leert die Mutterlauge aus, die bei weiterem Abdampfen ein durch die zerfließlichen Salze stark verunreinigtes Kochsalz liefern würde.

Die Kessel werden mit großen Lattendächern überdeckt, welche dann in die auch aus hölzernen Planken gebauten Kamine K die entwickelten Dämpfe ausströmen lassen. Den Kaminwänden entlang sind Rinnen angebracht, um das Wasser aufzufangen, was an ihnen verdichtet und nach außen geleitet wird.

Das aus den Krystallisirkesseln (Pfannen) hervorgezogene Salz muß nun getrocknet werden. Das geschieht in einer parallelen Reihe von hölzernen Schränken (Fig. 342), die in einer oberen Etage quer durch das Gebäude hindurchgehn. Fig. 344 zeigt einen solchen Schrank im Querschnitte. Das feuchte Salz wird auf das Lager AB gebracht, welches aus einer großen Anzahl kleiner nebeneinander befestigter Brettchen besteht, die durch kleine Zwischenräume immer etwas von einander entfernt sind. Die Schränke werden also durch dies Lager in zwei Abtheilungen geschieden, in deren obern man warme Luft eintreten läßt, die durch das feuchte Salz hindurchstreicht, ihm Feuchtigkeit entzieht, und dann in einen Schornstein entweicht. Der obere Theil dieser Schränke läßt sich wie ein Pult öffnen, damit man das Salz bequem hinein und heraus bringen kann.

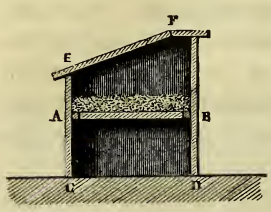


Fig. 344.

Die zum Trocknen bestimmte Luft wird durch Abdampfheerde geheizt. Diese Luft dringt durch gußeiserne Röhren ein, die mehrmals unter dem Roste hindurch gehen, dem sie als Stütze dienen (Fig. 345), von wo dann die heiße Luft in obere Abtheilung des Trockenschranks einströmt. Eine andere Portion von Luft wird erhitzt, indem sie durch die Räume o hindurchgeht, die in dem gußeisernen Kasten angebracht sind, von dem der Aschenfall C umgeben wird.

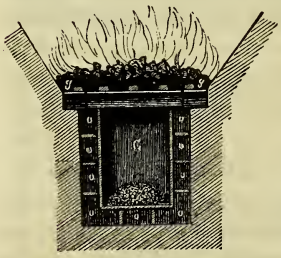


Fig. 345.

Das Salz kommt völlig trocken aus den Trockenschränken und wird dann in den Handel geliefert.

§ 495. Da wo sich bedeutende Steinsalzstöcke in der Erde befinden, pflegen meistens in der Nachbarschaft Salzquellen zu entspringen, die man bisweilen vortheilhaft zur Kochsalz-Gewinnung benutzt. Solche Salzmassen sind niemals mit Salz gesättigt, wei sie, ehe sie zu Tage kommen, durch verschiedene Erd-

schichten emporbringen, in denen sie sich mit mehr oder minder beträchtlichen Mengen von süßem Wasser mischen.

Der Salzgehalt ist dann meistens so gering, daß man diese Wasser nicht direkt durch Sieden eindampfen kann, sondern zuvor durch Verdunsten an der Luft concentriren muß. Wir wollen hier die Bestandtheile zweier Salzquellen angeben, aus denen Salz gewonnen wird. Die eine, zu Schönebeck bei Magdeburg gehört zu den reichsten, die andere zu Moutiers in Savoyen gehört zu den ärmsten.

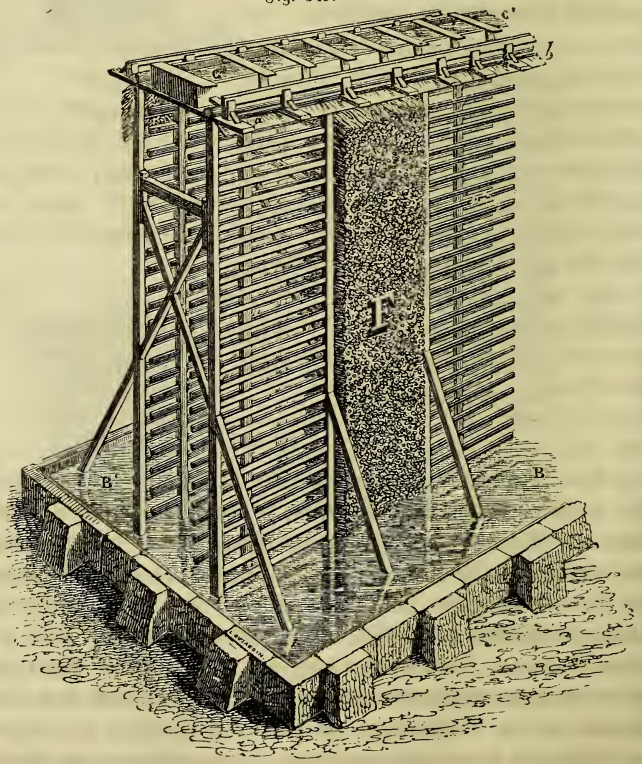
100 Theile Wasser enthalten:

	Schönebeck.	Moutiers.
Chlornatrium	9,623	1,058
Schwefelsaures Natron..	0,249	0,100
Schwefelsaure Magnesia.	0,012	0,055
Schwefelsaurer Kalk ...	0,339	0,251
Schwefelsaures Kali ...	0,014	„
Chlormagnesium	0,083	0,030
Chlorkalium	0,007	„
Eisenchlorür	„	0,010
Kohlensaurer Kalk	0,026	0,076
Kohlensaures Eisenoxydul	0,001	0,012
Freie Kohlensäure	„	0,075
	10,354	1,667

Das Wasser der Salzquellen wird in Rinnen in große Bassins geleitet. Durch Pumpen wird es dann zum oberen Theile besonderer Gebäude, der sogenannten Gradirhäuser, emporgehoben, von wo man es langsam über große Flächen, die der Wirkung des Windes ausgesetzt sind, herabfließen läßt, wobei ein großer Theil des Wassers verdunstet. Die Gradirhäuser (Fig. 356) bestehen in langen Zimmerungen, die mit ihrer größten Fläche dem in der Gegend herrschenden Winde zugekehrt sind, oder doch demjenigen, der die Verdunstung am kräftigsten fördert. Den Boden des Gebäudes bildet ein großes mit Thon ausgedampftes Bassin BB′, worin sich das durch Verdunstung concentrirte Salzwasser sammelt. Die Hauptbalken stehen auf gemauerten Pfeilern. Der

Zwischenraum zwischen dem Gebälk wird mit Dornenbündeln ausgefüllt, wie man es in F sieht, so daß das Ganze das Ansehen einer großen Mauer von Dornenreisern darbietet, von etwa 10 bis 15 Meter Höhe und von 400—500 Meter Länge. Ein Canal CC' geht oben über die ganze Mauer; in diesen ergießen die Pumpen das emporgeförderte Wasser; es sickert von da durch zahlreiche kleine Löcher in der Seitenwand des Canals, die mit kleinen Aufsatzstückchen versehen sind, über die Dornenreiser hinab.

Fig. 346.



Dies Wasser fließt nun langsam über die Zweige, in dünnen Schichten ausgebreitet, hinab. Bei trockner Luft und günstigem

Winde verdunstet ein großer Theil des Wassers. Gewöhnlich läßt man das Wasser nur auf der Windseite der Mauer herabfließen; immerhin muß die Mauer eine ziemlich bedeutende Dicke haben, damit sie die Tröpfchen möglichst zurückhält, die ein sehr starker Wind vom herabfließenden Wasser stets mit sich führt. Die Mauer hat 3 Meter an der Basis und in ihrem oberen Theile 2 Meter.

Das herabgeflossene Wasser sammelt sich im unteren Bassin; andere Pumpen führen es von neuem auf ein zweites Gradirhaus, ähnlich dem ersten, in dessen oberen Canal. So wird es also nochmals concentrirt oder gradirt. Meistens sind 4—5 Gradirungen erforderlich, bevor die Soole zum Verdunsten über Feuer geeignet ist. Der Gang der Gradirung hängt viel von den atmosphärischen Zuständen ab; vorzüglich von der Temperatur und Trockenheit der Luft, von der Stärke und Richtung des Windes.

Durch die Gradirung bringt man den Salzgehalt des Wassers oder der Soole auf 16—20%; die weitere Verdunstung geschieht dann in Kesseln oder Pfannen.

Die Salzquellwasser verlieren an der Luft leicht ihre freie Kohlensäure, wenn sie in den ersten Behältern etwas ruhig stehen, bevor sie gradirt werden. Kohlensaurer Kalk und kohlensaures Eisenoxydul, die im Quellwasser mittelst überschüssiger Kohlensäure gelöst sind, setzen sich hier ab; während der Gradirung setzt sich auch der meiste Gyps ab, wodurch die Reiser incrustirt werden.

§ 496. Die weitere Verdunstung der gradirten Soolen geschieht ebenso, wie schon oben angegeben ist (§ 494). Da aber diese Wasser viel unreiner sind, so muß man die Arbeiten in zwei Perioden theilen: die erste, das sogenannte Stören der Soole bezweckt die Abscheidung eines bedeutenden Theils der fremden Salze, vorzüglich des schwefelsauren Kalks und Natrons; die zweite Periode bildet das Soggen der gaaren Soole, wodurch das Salz krystallisirt wird.

Man bringt etwa 30 Cubikmeter Soole in dem Abdampfkessel über lebhaftem Feuer rasch zum Sieden. Das verdampfte Wasser wird durch neue Soole ersetzt, so daß allmählig 46—50

Cubikmeter Soole in den Kessel kommen. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich dabei viel Schaum ab, von einigen in der Wärme coagulirbaren organischen Substanzen herrührend; er wird abgenommen und auf den Kesselrand geworfen. Darauf bildet sich ein reichlicher Absatz von schwefelsaurem Kalk, verbunden mit der größten Menge des schwefelsauren Natron; man nennt ihn Schlamm; er wird mit Harken herausgezogen. Nach einiger Zeit verringert man das Feuer und fährt mit dem Stören der Soole, nämlich mit dem Herausziehen des sich noch absetzenden Schlammes fort. Das Stören der Soole dauert in Moutiers 30—36 Stunden; nach dieser Zeit beginnt die Ausscheidung des Salzes. Man erhält nun die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 80°. Das ausgeschiedene Salz wird fortwährend auf den Rand des Kessels zum Abtropfen herausgezogen. Das Soggen dauert 70—75 Stunden, worauf man genöthigt wird damit einzuhalten, weil das zuletzt abgeschiedene Salz anfängt sehr unrein zu werden, indem die Mutterlauge dann zu reich an zerfließlichen Salzen wird. Sie wird deshalb aus den Kesseln abgelassen und eine neue Arbeit begonnen.

Das Salz wird getrocknet und so in den Handel geliefert. Der Schlamm, wie die Absätze an den Wänden des Kessels, der sogenannte Pfannenstein, werden einer besonderen Behandlung zur Gewinnung von schwefelsaurem Natron unterworfen. Man bringt sie nämlich in einen geschlossenen Holzkasten, in den man Wasserdampf einströmen läßt. Das hier verdichtete heiße Wasser löst das schwefelsaure Natron auf; die Lösung wird dann in die Krystallisationsbehälter abgelassen, worin man sie möglichst erkalten läßt. Das schwefelsaure Natron krystallisirt dann heraus.

§ 497. Die Gewinnung des Seesalzes geschieht auf zweifache Art: 1° durch freiwillige Verdampfung des Wassers in flachen großen Becken; 2° durch Gefrieren des Meerwassers; dabei scheidet sich ein Theil des Wassers, als Eis ab, was man beseitigt; die rückständige Lösung ist nun viel concentrirter, so daß sie mit Vortheil über Feuer eingedampft werden kann. Dies letzte Verfahren wird nur an den Nordischen Seeküsten ausgeführt, während das erste in heißen, aber auch in gemäßigten Ländern aus-

geführt wird, wie z. B. in Frankreich, nicht bloß an den Küsten des Mittelmeeres, sondern auch an denen des Oceans. Wir wollen diese Gewinnung hier näher betrachten, theils ihrer Bedeutung wegen, theils weil sie ein sehr geeignetes Beispiel bietet zur Anwendung der Kenntniß von der Löslichkeit der Salze und von ihrer wechselseitigen Zersetzung.

Ein Salzgarten (salin oder marais salant) besteht im Wesentlichen aus einer ausgedehnten Fläche, die zur freiwilligen Verdampfung des Meerwassers bestimmt ist. Diese wird in eine Reihe von Abtheilungen eingetheilt, welche das Wasser nach einander mit sehr geringer, doch beliebig zu regulirender Geschwindigkeit durchläuft. Wenn das Wasser am Ende angelangt ist, und in den letzten Abtheilungen einige Zeit verweilt hat, so hat es den größten Theil seines Salzes abgesetzt.

Man legt einen solchen Salzgarten in der Nähe des Meeres oder eines salzigen Sees in möglichst tiefem Nieveau an, wo möglich niedriger als das Niveau des Meers. In diesem Falle gelangt das Seewasser von selbst durch den Fall oder durch die Fluth in den Salzgarten; mittelst einer Schleuse im Zuleitungscanale läßt sich dann der Zufluß beliebig regeln. Meistens liegen aber diese Anlagen über der Meeresfläche, so daß man das Seewasser mittelst hydraulischer Maschinen in dieselben schaffen muß.

Fig. 347 zeigt einen Salzgarten in der Nähe von Montpellier. Das Wasser gelangt aus dem Meere A in ein großes Bassin C von unregelmäßiger Form, worin die erste Verdunstung statt findet. Dieses Bassin muß möglichst große Ausdehnung und geringe Tiefe besitzen, damit das Salzwasser eine große Verdunstungsfläche darbietet. Aus diesem Hauptbassin fließt das Wasser allmählig sehr langsam auf einer passend geneigten Ebene in eine Reihe von rechteckigen Bassins d, d, d . . ., die noch geringere Tiefe haben als das große Reservoir C. Nachdem das Wasser diese Bassins durchlaufen hat und dabei stark verdunstet ist, gelangt es in den Canal E, E, der es in große Cisternen F führt. Aus diesen Cisternen heben Saugpumpen oder andere hydraulische Maschinen das Wasser in einen Canal G, G, der es in neue Verdunstungsbassins h, h, h . . . . führt; diese sind noch sorgfältiger

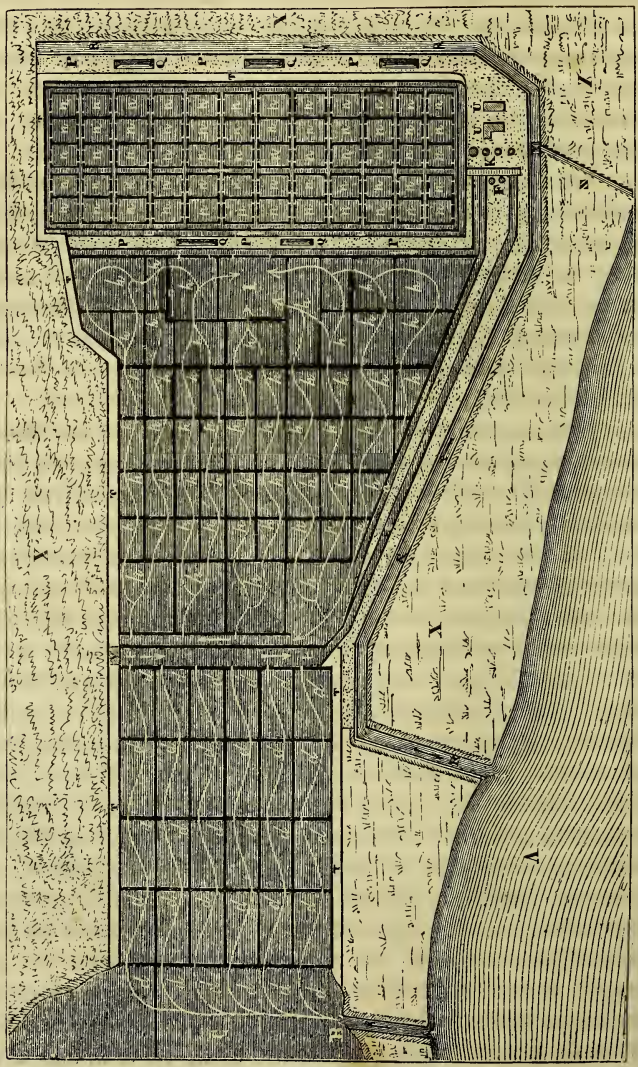


Fig. 347.

als die ersten d, d, angelegt. Der Zufluß von Wasser wird hier so geregelt, daß das Wasser, wenn es in das letzte Bassin I gelangt, grade so weit concentrirt ist, daß es anfängt Salz abzusetzen. Der Canal J, J, J leitet es weiter in neue Cisternen K, woraus es durch Pumpen in die höchst sorgfältig gebauten kleinen Bassins n, n, n gehoben wird. Ein einziger Canal, L, L, L umgiebt diese Letzteren; in ihn ergießen die Pumpen das Wasser, und aus ihm vertheilt sich mittelst kleiner Querrinnen das Wasser in die Bassins n. Durch die kleinen Querrinnen fließt dann auch das Wasser, was sein Salz größtentheils abgesetzt hat in den Umgebungscanal o, o, o, aus dem es ins Meer abfließt, falls es nicht weiter benutzt werden soll.

In den letzten Bassins n darf das Wasser nicht mehr als 5—6 Centimeter tief stehen. Es wird je nachdem das Wetter günstig ist, alle Tage oder einen um den andern Tag erneuert. Das sich abscheidende Salz bildet dann dort eine allmählig wachsende dicke Schicht. So geht die Arbeit 5—6 Monat fort, von April bis September, so lange die gute Jahreszeit dauert.

Man läßt die Salzbassins nun abtrocknen, worauf die mehr oder weniger weißen, 4—5 Centimeter dicken Salzlagen mit Schaufeln losgelöst werden, die dann in hinlänglichen Haufen Q, Q aufgehäuft werden.

§ 498. Wir wollen nun die chemischen Verhältnisse bei der Seesalzgewinnung näher verfolgen:

Die mittlere Zusammensetzung des Meerwassers ist folgende:

Wasser	96,470
Chlornatrium	2,700
Chlorkalium	0,070
Chlormagnesium	0,360
Schwefelsaure Magnesia	0,230
Schwefelsaurer Kalk	0,140
Kohlensaurer Kalk	0,003
Brommagnesium	0,002
Verlust	0,025
	100,000.

Beim Verdunsten setzt dies Wasser zuerst kohlensauren Kalk ab, der durch beigemengtes Eisenoxydhydrat oft gelb gefärbt erscheint. Da die Gegenwart des Eisens im Meerwasser bisher nicht nachgewiesen ist, so stammt das dort bemerkte Eisenoxydhydrat, wahrscheinlich nicht aus dem Meerwasser, sondern eher aus dem Boden der Bassins. Das darin enthaltene Eisenoxyd wird bei der Fäulniß der im Salzwasser entstandenen organischen Bildungen zu Eisenoxydul reducirt, was dann mittelst überschüssiger Kohlensäure als kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst wird. Sobald aber an der Luft hernach die freie Kohlensäure entweicht, so muß das Eisenoxydul wieder in Eisenoxyd übergehn und als Hydrat gefällt werden. Bevor nämlich das Meerwasser nicht über 5—6° am Aräometer zeigt, entwickeln sich zahlreiche Conferven in ihm.

§ 499. Bei der ferneren Concentration wächst die Dichte des Wassers und es zeigt allmählig 15—18° am Aräometer, wo sich dann eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Kalk absetzt, und zwar mit demselben Wassergehalte und mit derselben Krystallform wie der Gyps. Unter diesen Umständen bildet sich also nicht das Doppelsalz von schwefelsaurem Natron-Kalk, der sogenannte Schlamm, der sich beim Abdampfen der Salzsoolen in der Wärme bildet. Dies rührt daher, daß sich jenes Doppelsalz niemals in der Kälte bildet, so lange das schwefelsaure Natron als wasserhaltiges Salz in der Lösung existirt, sondern nur in heißen Lösungen, die das wasserfreie Salz enthalten.

Sobald die Lauge 25° am Aräometer zeigt, hat sich der schwefelsaure Kalk vollständig abgesetzt, weil derselbe in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurer Magnesia ganz unlöslich ist; an letzterem Salze ist nämlich das concentrirte Wasser sehr reich.

Jetzt beginnt auch die Krystallisation des Salzes. Die anfangs durchsichtigen Krystalle nehmen an Größe, doch nicht an Zahl zu, so lange nicht die Lösung sehr concentrirt ist. Sobald aber in Folge weiterer Concentration die Lösung an Chlormagnesium reich und dadurch die Löslichkeit des Kochsalzes verringert wird, so scheidet sich dieses in kleineren undurchsichtigen Krystallen aus.

Die Mutterlaugen müssen nun aber ausgeleert werden, bevor

sie alles Kochsalz abgesetzt haben, weil die zuletzt abzuscheidenden Portionen durch Magnesia-Salze zu sehr verunreinigt werden würden, weßhalb man die Concentration meistens nicht über 30° fortsetzt. Die Mutterlauge wird dann abgelassen und durch neue Salzlösung aus der zweiten Cisterne K ersetzt. Diese Entleerung und Ersetzung der Lösung findet vom Beginne der Krystallisation bis zur Einsammlung des Salzes 3 bis 4 mal statt.

Das eingesammelte Salz wird in Haufen geschichtet. Wenn es durch langes Abtropfen von den Mutterlaugen hinreichend befreit ist, so ist es meistens sehr rein.

§ 500. Die Mutterlaugen, die zu verschiedenen Malen abgelassen werden, bleiben gewöhnlich unbenutzt. Indessen enthalten sie eine Menge nützlicher Verbindungen, die einen bedeutenden Handelswerth haben würden, falls man sie mit geringen Kosten gewinnen könnte. Seit einigen Jahren hat man sich mit der Lösung dieser Frage auf den Inseln des Mittelmeers viel beschäftigt*), und die Gewinnung der Nebenprodukte hat dort bereits einen beträchtlichen Aufschwung genommen. Die Bestandtheile der Mutterlaugen sind, je nachdem man sie mehr oder weniger concentrirt hat, verschieden. Wenn sie am Aräometer 30° zeigen, so enthalten sie, in 100 Theilen:

Chlormagnesium	16,6
Chlornatrium	4,6
Schwefelsaure Magnesia	2,0

Diese Zusammensetzung ist also sehr verschieden von der der Mutterlaugen von Salinen, wie z. B. der von Moutiers:

Chlormagnesium	4,8
Chlornatrium	20,8
Schwefelsaure Magnesia	9,5

Die Seesalzmutterlaugen des Mittelmeers enthalten also fast 4 mal soviel Chlormagnesium als die Soolmutterlauge von Moutiers. Da nun die Gegenwart jenes Salzes die Auflöslichkeit des

*) Balard, der sich mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, hat die Details über die Benutzung der Seesalz-Mutterlaugen geliefert.

Chlornatrium beträchtlich verringert, so begreift man, warum die Seesalzmutterlaugen so arm an Chlornatrium sind.

§ 501. Wenn die Concentration der Mutterlaugen in den Bassins noch weiter fortgesetzt wird, so erhält man bei Tage, durch Verdunstung, fast reines Chlornatrium; während der Nacht, durch Abkühlung, schwefelsaures Natron. Diese beiden Absätze bilden sich gewöhnlich in dem nämlichen Bassin, so daß man eine sehr feste Salzkruste erhält, die aus Kochsalzkrystallen besteht, welche durch schwefelsaure Magnesia mit einander verbunden sind. Da die schwefelsaure Magnesia in einer Lösung von Chlormagnesium viel weniger löslich ist, als in reinem Wasser, so trägt die Zunahme des Chlormagnesium in der Mutterlauge bedeutend bei zur Abscheidung der schwefelsauren Magnesia.

Wenn die Lufttemperatur plötzlich auf 10° sinkt, wie es im September öfters vorkommt, so erhält man aus der Mutterlauge oft beträchtliche Mengen von reiner schwefelsaurer Magnesia.

§ 502. Wenn die Dichte der Laugen bis auf etwa 34° des Aräometers gestiegen ist, so beginnt die Ausscheidung von schwefelsaurem Kali, mit schwefelsaurer Magnesia zu einem Doppelsalze verbunden: $(KO+SO^3)+(MgO+SO^3)+6HO$. Bei dieser Concentration wird dann beinahe gar kein Chlornatrium mehr abgeschieden, sondern nur jenes Doppelsalz und zwar sowohl durch Verdunstung, als auch durch Abkühlung. Das rohe Doppelsalz kann durch Krystallisation leicht rein erhalten werden.

§ 503. Zeigt das Aräometer dann eine Dichtigkeit der Lauge von 36°, so scheidet sich ein neues Produkt ab, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium, $KCl+MgCl$. Die Zerfließlichkeit des Chlormagnesiums, was sich nun beträchtlich angesammelt hat, macht die weitere Verdampfung schwierig, die man nun zweckmäßiger über Feuer fortsetzt. Setzt man aber vorher die Lauge einige Zeit einer niedrigen Temperatur von $+2°$ bis $+3°$ aus, so scheidet sich die noch darin enthaltene schwefelsaure Magnesia fast vollständig aus, und man kann dann durch gehöriges Verdampfen über Feuer fast alles Kali der Lauge in Form des Doppelsalzes von Chlorkalium-Magnesium krystallisirt erhalten.

Bei einer Dichte von 40° des Aräometers enthält die Lauge

nur noch Chlormagnesium und giebt beim Erkalten bis auf 0° große Krystalle desselben.

§ 504. Allerdings hat das Volum des Wassers während des allmähligen Verdunstens bedeutend abgenommen. Da es aber während dem beträchtliche Salzmengen absetzt, die seine Dichtigkeit vermehrten, so steht die Zunahme der Grade des Aräometers durchaus nicht in umgekehrtem Verhältnisse zur Abnahme des Volums. Um dies genauer auszudrücken, wollen wir folgende Zahlen anführen:

10 Liter Seewasser geben 935 Cubikcentimeter Wasser von 25 Aräometergraden; 200 Cubikcentimeter von 30°, 50 C.-Centim. von 31° und 30 C.-Centim. von 34°.

Das Seewasser liefert also außer dem Kochsalz, beim Verdunsten drei Reihen von Salzen:

1° Ein Gemenge von schwefelsaurer Magnesia mit Kochsalz.
2° Ein Salzgemenge, reich an dem Doppelsalze von schwefelsaurer Kali-Magnesia.
3° Eine Salzmasse, die im Wesentlichen aus Chlor-Kalium-Magnesium besteht.

§ 505. Wir wollen sehen, wie man aus diesen Produkten die nutzbaren Stoffe gewinnen kann:

1° Die schwefelsaure Magnesia läßt sich aus dem ersten Gemenge erhalten, indem man es bei etwa 30° in Wasser löst, und erkalten läßt. Eine höhere Temperatur vermeidet man lieber, weil sich sonst leicht durch doppelte Zersetzung ein Doppelsalz, schwefelsaure Natron-Magnesia, bilden könnte. Dies letztere zerfällt beim Wiederauflösen in Wasser und durch Krystallisation bei niedriger Temperatur in schwefelsaure Magnesia, die gelöst bleibt und in schwefelsaures Natron, was auskrystallisirt.

Die beste Art, das erste Salzgemenge zu benutzen, besteht aber darin, daß man es in Wasser löst, was soviel Kochsalz enthält, daß in der Lösung auf 1 Aequivalent schwefelsaure Magnesia 2 Aeq. Chlornatrium enthalten sind. Diese Lösung wird einer möglichst niedrigen Temperatur ausgesetzt, wo dann eine doppelte Zersetzung statt findet, indem sich Chlormagnesium bildet,

was in Auflösung bleibt, und schwefelsaures Natron, was auskrystallisirt.

Bei — 2° werden ⅘ der schwefelsauren Magnesia in schwefelsaures Natron verwandelt, was sich am Boden des Bassins sehr rein absetzt. Man kann es rein von erdigen Beimengungen einsammeln, wenn der Boden des Bassins mit einer Kochsalzkruste überzogen ist. Die an Chlormagnesium reiche Mutterlauge enthält dann nur noch ⅕ ihrer ursprünglichen schwefelsauren Magnesia. Natürlich muß man das während des Nachtfrostes gebildete und krystallisirte schwefelsaure Natron rasch fortnehmen, bevor es bei steigender Temperatur wieder aufgelöst und durch umgekehrte Zersetzung wieder verloren wird. Da das schwefelsaure Natron in einer Lösung von Chlormagnesium viel leichter als in reinem Wasser löslich ist, dagegen viel schwerer in einer Lösung von Chlornatrium, so ist es vortheilhaft, wenn, obiger Angabe zufolge, die Lösung auf 1 Aeq. schwefelsaure Magnesia mehr als 1 Aeq. Chlornatrium enthält.

Das so gesammelte schwefelsaure Natron wird in Flammöfen getrocknet und entweder zur Sodabereitung oder bei der Glasfabrikation benutzt.

Aber nicht bloß aus einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit Chlornatrium erhält man schwefelsaures Natron; die Seesalz-Mutterlauge selbst setzt bei niedriger Temperatur eine gewisse Menge dieses Salzes ab, sogar schon das auf 25° concentrirte Seewasser, noch ehe es Kochsalz abgesetzt hat; freilich erhält man es nur in geringer Menge und nur bei stärkerer Kälte. Im letzteren Falle ist nämlich die Lösung nicht sehr concentrirt und noch nicht reich an schwefelsaurer Magnesia. In jenem ersten Falle ist die Lösung zwar concentrirt, aber reich an Chlormagnesium, durch dessen Anwesenheit die Löslichkeit des Chlornatrium, wie die der schwefelsauren Magnesia vermindert wird. Das Chlormagnesium ist hier also ein Hinderniß für die Gegenwart der beiden Salze, die sich mit einander zersetzen sollen. Es ist hier also ebenso, als ob die gemengte Lösung, die das schwefelsaure Natron liefern soll, weniger concentrirt wäre. Durch die Anwesenheit des Chlormagnesium wird aber auch das schwefelsaure Natron löslicher ge-

macht. Diese Lösung, in der es sich befindet, verhält sich also ebenso, als ob sie weniger stark abgekühlt wäre. Diese beiden Ursachen wirken in demselben Sinne, so daß die Menge des so producirten schwefelsauren Natron dadurch verringert werden muß. Um viel schwefelsaures Natron zu erhalten, muß man also das Chlormagnesium vorher möglichst fortzuschaffen suchen und dagegen überschüssiges Kochsalz in der Lösung lassen.

2° Das Salzgemenge, was hauptsächlich aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia besteht, braucht nur aus heißem Wasser umkrystallisirt zu werden, um das Doppelsalz in großer Reinheit zu erhalten; die fremden Salze bleiben in der Mutterlauge. Diese Operation kann auch in den letzten Bassins vortheilhaft ausgeführt werden; nachdem die Mutterlauge in dem höher liegenden Becken bei Tage durch Verdunstung Chlornatrium abgesetzt hat, und nun bei Sonnenuntergang in ein tiefer liegendes Becken abgelassen ist, scheidet sich bei Nacht durch Abkühlung schwefelsaure Kali-Magnesia fast rein aus ihr ab.

Die Zerlegung dieses Salzes in schwefelsaures Kali und in schwefelsaure Magnesia hat für die Ausführung im Großen viele Schwierigkeiten. Es läßt sich aber bei der Alaunfabrikation benutzen; aber auch zur Gewinnung von kohlensaurem Kali nach dem Verfahren Leblanc's zur künstlichen Sodabereitung (§ 472). Man erhitzt zu diesem Zwecke 100 Th. Doppelsalz mit 46 Th. kohlensaurem Kalk und 26 Th. Kohle in einem Flammofen, wie bei der Sodafabrikation; die so erhaltene rohe Pottasche zeigt bei der Prüfung durch das Alkalimeter 24% reines Kali. Durch Auslaugen mit Wasser und Abdampfen der Lösung erhält man eine reichere Pottasche, die, ähnlich der gewöhnlichen rohen Pottasche des Handels 55—60% Kali enthält. Die schwefelsaure Magnesia wird bei dieser Operation zersetzt, indem mit dem Calcium-Oxysulfuret die Magnesia unlöslich zurückbleibt.

3° Das Chlorkalium-Magnesium ist leichter als das vorige Doppelsalz in zwei einfache Chlormetalle zu zerlegen. Denn schon durch Liegenlassen an feuchter Luft wird es zersetzt, indem das zerfließlichere Chlormagnesium zuerst Feuchtigkeit anzieht und zerfließt, während das Chlorkalium zurückbleibt. Zweckmäßiger löst man

aber das Doppelsalz in heißem Wasser und dampft dann die Lösung in der Wärme ab. Das dabei niederfallende Salz ist fast reines Chlorkalium; gegen das Ende scheidet sich aber auch wieder das anfängliche Doppelsalz aus. Man läßt deshalb das Ganze erkalten, die Mutterlauge ablaufen und behandelt sie wieder, wie das anfängliche Doppelsalz. In der Mutterlauge ist dann fast gar kein Kali mehr, sondern nur Chlormagnesium.

Selbst diese letzten Mutterlaugen lassen sich noch benutzen. Das Chlormagnesium läßt sich nämlich bei hoher Temperatur durch Wasserdampf zerlegen. Bei einer passenden Einrichtung ließe sich also aus solchen Mutterlaugen eine große Menge Salzsäure erhalten.

Uebrigens haben sich in diesen Mutterlaugen die Bromverbindungen angesammelt, und man braucht nur eine hinreichende Menge von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure zuzusetzen, so erhält man bei der Destillation das Brom in ziemlich beträchtlichen Mengen.

Verbindungen des Natrium mit Schwefel.

§ 506. Die zahlreichen Verbindungen des Natrium mit Schwefel entsprechen vollständig den Schwefelverbindungen des Kalium; auch werden sie auf dieselbe Art bereitet. Das Einfach-Schwefelnatrium krystallisirt leichter als das Einfach-Schwefelkalium, so daß es sich in großen Oktaëdern erhalten läßt. Es bildet die Basis in zahlreichen meist krystallisirbaren Schwefelsalzen. Das Natronhydrat und das kohlensaure Natron verhalten sich übrigens gegen Schwefel auf nassem, wie auf trocknem Wege, wie die Kaliverbindungen (§ 458).

Unterscheidungsmerkmale für die Natronsalze.

§ 507. Wir brauchen hier nur zu untersuchen, wie sich die Natronsalze von den Salzen der anderen Alkalien unterscheiden; denn wir haben gesehen (§ 463), daß sich die alkalischen Salze von allen anderen leicht unterscheiden lassen.

Die unterscheidenden Merkmale der Natronsalze sind vorzugsweise in den physikalischen Eigenschaften einiger Salze des Natrons begründet, die sich sogleich von den entsprechenden Kalisalzen unterscheiden lassen. Das in der Kälte krystallisirte schwefelsaure Natron enthält viel Krystallwasser; es verwittert an der Luft und kommt bei geringer Wärme in wäßrigen Fluß. Das schwefelsaure Kali ist dagegen wasserfrei, an der Luft unveränderlich, erst in hoher Temperatur schmelzbar. Auch die kohlensauren Salze bieten große Verschiedenheiten dar; das kohlensaure Kali ist an der Luft zerfließlich; das kohlensaure Natron verwittert dagegen an der Luft.

Das Chlornatrium bildet mit Platinchlorid ein in Wasser wie in Weingeist leicht lösliches Doppelsalz; Chlorkalium bildet mit Platinchlorid dagegen ein in Wasser wie in Weingeist fast unlösliches Doppelsalz, weßhalb eben die Kalisalze mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag geben, was bei Natronsalzen nicht der Fall ist.

Ebensowenig werden selbst concentrirte Lösungen von Natronsalzen durch Weinsäure und durch Ueberchlorsäure gefällt.

Lithium.

Aequivalent: L = 80,37.

§ 508. Das Lithium ist bisher nur in geringer Menge mittelst Zersetzung des Lithiumoxydes durch die Säule dargestellt. Das Verfahren ist dabei ganz analog dem beim Kalium bereits beschriebenen; wahrscheinlich läßt es sich aber auch auf demselben Wege erhalten, auf dem man Kalium und Natrium in größerer Menge darstellt. Die Eigenschaften des Lithium sind denen des Kalium und Natrium sehr ähnlich; es zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Lithium findet sich in der Natur in einigen Mineralien, von denen der Petalit und eine Glimmer-Art, der Lepidolith, die wichtigsten sind. Gewöhnlich benutzt man den Lepidolith zur Gewinnung des Lithiumoxydes oder des Lithion. Dies Mineral enthält Kali, Natron, Thonerde, Eisenoxyd, Kieselsäure, sehr wenig Fluor und 3—4% Lithion. Man mengt den sehr fein gepulverten Lepidolith mit seinem doppelten Gewichte von gebranntem Kalk und glüht das Gemenge in einem starken Schmiedefeuer.

Die gepulverte Masse wird dann einige Zeit mit Wasser gekocht unter Zusatz von gelöschtem Kalk. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und darauf abgedampft. Dabei setzt sich eine Portion Chlorkalium ab. Durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak wird aus der rückständigen Lösung etwas Thonerdehydrat und kohlensaurer Kalk gefällt. Nach deren Abscheidung verdunstet man zur Trockne und glüht den Rückstand, um alles Ammoniaksalz zu verjagen. Das zurückbleibende Gemenge von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorlithium wird feingepulvert, mit concentrirtem Alkohol behandelt und so nur das Chlorlithium in Lösung erhalten.

Das Chlorlithium ist ein zerfließliches Salz. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhält man aus ihm schwefelsaures Lithion. Fällt man dieses genau mit essigsaurem Baryt, so bleibt essigsaures Lithion in der Lösung und schwefelsaurer Baryt fällt

nieder. Durch Glühen des essigsauren Lithions erhält man kohlensaures Lithion.

Das kohlensaure Lithion ist in Wasser sehr schwer löslich, so daß es aus ziemlich concentrirten Lösungen von Lithionsalzen durch kohlensaures Kali oder Natron gefällt wird.

Das Lithionhydrat erhält man durch Zersetzung einer Lösung des kohlensauren Lithion mittelst Kalkhydrat. Nach dem Eindampfen der Lösung und nach dem Glühen des Rückstandes erhält man das Lithionhydrat, LO + HO, was durch Erhitzen für sich nicht zerlegt werden kann. Das Lithion greift das Platin heftig an; schmilzt man ein Kügelchen Lithion auf einem Platinblech, so macht es einen schwarzen Fleck; geschmolzenes Lithion längere Zeit in einem Platintiegel erhitzt, kann diesen durchlöchern.

Das einzige bekannte Oxyd des Lithium, LO, besteht aus:

Lithium	44,56
Sauerstoff . .	55,44
	100,00.

Für das Aequivalentgewicht des Lithium hat man daraus die Zahl 80,37 abgeleitet.

Charaktere der Lithionsalze.

§ 509. Die Lithionsalze unterscheiden sich von den anderen Metallsalzen dadurch, daß sie, wie die Salze der Alkalien, in verdünnten Lösungen durch kohlensaures Kali oder Natron nicht gefällt werden. In concentrirter Lösung könnte bei der Schwerlöslichkeit des kohlensauren Lithion ein Niederschlag entstehen.

Vom Kali und Natron unterscheidet sich das Lithion:

1) durch Schwerlöslichkeit des kohlensauren Lithion in kaltem Wasser;

2) durch das Zerfließen des Chlorlithium und durch dessen Löslichkeit in Alkohol; während sich Chlorkalium und Chlornatrium nicht an der Luft verändern, wenn diese nicht ganz mit Feuchtigkeit gesättigt ist, und sich auch nicht wesentlich in starkem Weingeist lösen;

3) durch die geringe Löslichkeit des phosphorsauren Lithion. Phosphorsaures Kali oder Natron fällen aus der Lösung der Lithionsalze meistens ein phosphorsaures Doppelsalz.

Ammoniak-Verbindungen.

§ 510. Die Haupteigenschaften des Ammoniaks sind schon früher (§ 122 u. f. w.) angegeben. Wir sahen, daß diese aus Stickstoff und Wasserstoff bestehende Verbindung eine stark alkalische Reaktion besitzt, und Säuren eben so vollständig sättigt, wie die kräftigsten Basen. Da das Ammoniak stets organischen Ursprungs ist, so gehörte seine Betrachtung, so wie die seiner Verbindungen eigentlich in den zweiten Theil dieses Werkes, der dem Studium der aus dem organischen Reiche stammenden Körper gewidmet ist. Indessen zeigen die vom Ammoniak gebildeten Salze eine vollkommene Analogie mit den Salzen von Kali und Natron, sie werden ferner so häufig angewandt, daß es höchst unzweckmäßig sein würde, ihre Betrachtung so weit zu verschieben.

§ 511. Es ist bisher nicht gelungen, das Ammoniak mit den einfachen Körpern zu verbinden. Die Metalloide sind entweder ohne Wirkung auf das Ammoniak oder sie zersetzen es. So z. B. wirkt Sauerstoff in der Kälte nicht darauf ein; in der Wärme zersetzt er es, indem er sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet und Stickgas frei wird. Chlor und Jod zersetzen das Ammoniak schon in der Kälte, wie es bereits (§ 124) angegeben ist.

§ 512. Das Ammoniak verbindet sich direkt mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren. 1 Vol. Ammoniakgas verbindet sich mit 1 Vol. Chlorwasserstoffgas zu einem weißen krystallisirten Körper, den man als Chlorwasserstoff-Ammoniak, $NH^3 + HCl$, betrachten muß. Dieselbe Verbindung erhält man gelöst durch Neutralisiren einer wäßrigen Auflösung von Chlorwasserstoffsäure mit einer

wäßrigen Lösung von Ammoniak; beim Verdunsten erhält man Krystalle, deren Zusammensetzung derselben Formel, $NH^3 + HCl$, entspricht.

§ 513. Das Ammoniak verbindet sich auch mit Sauerstoffsäuren, und bildet mit ihnen bei Gegenwart von Wasser wirkliche Salze, die sich oft gegen Reagenzfarben völlig neutral verhalten. Sättigt man wäßrige Schwefelsäure mit Ammoniak, so erhält man durch Verdunsten der Lösung ein Salz, welches der Formel $NH^3 + SO^3 + HO$ entspricht und dieselbe Krystallform wie das schwefelsaure Kali, $KO + SO^3$, besitzt. Das darin enthaltene Aequivalent Wasser läßt sich dem Salze in der Wärme nicht ohne Zersetzung entziehen. Ganz ähnlich verhält es sich bei allen Ammoniaksalzen mit Sauerstoffsäuren. Sie enthalten alle 1 Aeq. Wasser, welches zu ihrem Bestehen erforderlich ist, und man darf deshalb mit Grund sagen, daß es nicht das Ammoniak NH^3, ist, was sich als Basis mit den Sauerstoffsäuren verbindet, sondern das mit 1 Aeq. Wasser verbundene Ammoniak, was wir deshalb stets mit $NH^3 + HO$ bezeichnen werden.

Bei Vergleichung des schwefelsauren Ammoniaks mit dem ihm isomorphen schwefelsauren Kali sieht man, daß darin statt des Kali KO das wasserhaltige Ammoniak $NH^3 + HO$ enthalten ist. In Folge dieser Beziehung schreiben viele Chemiker die Formel des wasserhaltigen Ammoniaks NH^4O, indem sie diese Substanz wie ein Oxyd eines besonderen Radikals NH^4, des Ammonium, ansehen, was sie einem Metalle, wie z. B. dem Kalium vergleichen. Hienach läßt sich das Chlorwasserstoff-Ammoniak, $NH^3 + HCl$ auch als Chlorammonium NH^4Cl ansehen, ganz entsprechend dem Chlorkalium, KCl.

§ 514. Das trockne Ammoniakgas kann sich indessen auch mit den wasserfreien Sauerstoffsäuren verbinden; die so erhaltenen Verbindungen sind indessen keine wahren Salze. So z. B. absorbirt die wasserfreie Schwefelsäure Ammoniakgas mit großer Begierde. Die erhaltene Verbindung, $NH^3 + SO^3$, ist aber sehr verschieden von dem gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniak $(NH^3 + HO) + SO^3$ oder dem schwefelsauren Ammoniumoxyde $NH^4O + SO^3$. Man nennt es deshalb Sulfamid. Während die

Auflösung jenes schwefelsauren Ammoniumoxydes $NH^4O + SO^3$, wie jedes anderen schwefelsauren Salzes, durch Chlorbaryum sogleich gefällt wird, so lange noch Schwefelsäure in der Lösung ist, wird die Lösung des Sulfamids, $NH^3 + SO^3$, in Wasser nur unbedeutend vom Chlorbaryum gefällt; nur durch langes Kochen der Lösung mit überschüssigem Chlorbaryum wird alle Schwefelsäure gefällt.

Durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf die früher beschriebene flüssige Chlorschwefelsäure (§ 132), $SO^2 + Cl$, erhält man eine Verbindung, die sich, in Wasser gelöst, wie ein Gemenge von Chlorwasserstoff-Ammoniak mit Sulfamid verhält:

$$SO^2Cl + 2NH^3 + HO = (NH^3 + HCl) + (NH^3 + SO^3).$$

In der Lösung zeigt das Chlorwasserstoff-Ammoniak die gewöhnlichen Reaktionen der Chlormetalle; denn alles Chlor läßt sich aus der Lösung durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber fällen, auch das Ammoniak desselben kann durch Platinchlorid als ein schwerlösliches Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Ammoniak mit Platinchlorid, $(NH^3 + HCl) + PtCl^2$, entsprechend dem Chlorplatinkalium (§ 463), $(KCl + PtCl^2)$, gefällt werden. Dagegen zeigt das in der Lösung befindliche wasserfreie schwefelsaure Ammoniak oder das Sulfamid ein ganz anderes Verhalten, als das schwefelsaure Ammoniumoxyd $(NH^4O + SO^3)$; denn es wird weder von Barytsalzen, noch von Platinchlorid gefällt.

Ammoniakgas und schwefligsaures Gas, zu gleichen Volumen mit einander gemengt, verdichten sich zu einer krystallinischen gelben Verbindung. Das Aequivalent des Ammoniaks entspricht 4 Vol., das Aeq. des schwefligsauren Gases 2 Volumen; folglich hat sich in jenem Falle 1 Aeq. Ammoniak mit 2 Aequivalent schwefliger Säure verbunden und die Formel der Verbindung ist: $NH^3 + 2SO^2$. Sie löst sich in Wasser auf, zersetzt sich aber rasch in schwefelsaures und in unterschwefelsaures Ammoniak; die Gegenwart von Säuren oder von starken Basen beschleunigt diese Zersetzung. Das zweifach schwefligsaure Ammoniumoxyd zeigt in seinem Verhalten nichts ähnliches.

So giebt es eine Anzahl von Körpern, die sich von den

gewöhnlichen Ammoniaksalzen, den Ammoniumoxydsalzen, nur durch ein Aequivalent Constitutionswasser, was sie weniger als die Salze enthalten, unterscheiden. Der ganzen Klasse dieser Körper giebt man den Namen Amide. Sie verwandeln sich meistens leicht wieder in gewöhnliche Ammoniaksalze, indem sie 1 Aeq. Wasser in sich aufnehmen, was oft schon beim Kochen mit Wasser erfolgt.

Chlorwasserstoff-Ammoniak.

§ 515. Wie wir oben sahen, vereinigen sich Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas direkt zu einem farblosen krystallinischen Körper, Chlorwasserstoff-Ammoniak, $NH^3 + HCl$, oder Chlorammonium NH^4Cl. Auch beim Vermischen der wäßrigen Lösungen beider Gase erhält man dieselbe Verbindung, die beim Abdampfen der Lösung krystallisirt. Durch ihre mannichfache Anwendung ist diese Substanz die wichtigste von allen Ammoniakverbindungen. Ihr gewöhnlicher Name ist: Salmiak. Zu ihrer Lösung erfordert sie 2,7 Th. kaltes Wasser und ihr gleiches Gewicht kochendes Wasser. Aus einer kochend gesättigten Lösung wird also beim Erkalten der größte Theil des gelösten Salzes abgeschieden. Das Salz krystallisirt dann in langen Nadeln, deren wirkliche Krystallform anfangs schwer zu erkennen ist. Mittelst einer starken Lupe oder durch das Mikroskop erkennt man indessen, daß diese Nadeln aus einer Menge kleiner regulärer Oktaëder bestehen, die sich mit ihren Ecken aneinander gereiht haben; die Grundform des Salmiaks zeigt sich also auch hier zum regulären Krystallsysteme gehörig, eben so wie die des Chlorkalium und Chlornatrium. Dieselbe Krystallgruppirung aus einzelnen regulären Oktaëdern zeigt sowohl der durch Sublimation gewonnene, als auch der bei der direkten Verbindung von Ammoniak- und Chlorwasserstoffgas verdichtete Salmiak. Diese Neigung der Krystalle, sich in langen Fäden aneinander zu reihen, giebt dem Salze eine große Elasticität und eine gewisse Biegsamkeit, vermöge deren es sich schwierig pulvern läßt.

Der Salmiak löst sich in Weingeist. Beim Erhitzen verflüch-

tigt er sich ohne vorher zu schmelzen. Um ihn zu schmelzen, muß er unter einem stärkeren Drucke als unter dem der Atmosphäre erhitzt werden, z. B. in einem zugeschmolzenen Glasrohre. Seine Dichte ist ungefähr 1,5.

§ 516. Man erhält das Chlorwasserstoff-Ammmoniak im Großen auf verschiedene Art. Sehr lange lieferte Aegypten allein dem Handel allen Salmiak. Die Bewohner dieses holzarmen Landes bedienen sich des getrockneten Kameelmistes als Brennmaterial. Der Ruß, welchen dieser Brennstoff in den Kaminen absetzt, ist sehr reich an Salmiak; er wird deßhalb sorgfältig gesammelt und an die Salmiakfabrikanten verkauft, welche letztere ihn dann nur in großen gläsernen Ballons (Fig. 348) sublimiren. Man zerschlägt die Kolben, und erhält so den an der Wölbung des Ballons verdichteten Salmiakkuchen, der meistens durch brenzliches Oel, was sich bei der Sublimation des Rußes mit entwickelt, gelb gefärbt ist.

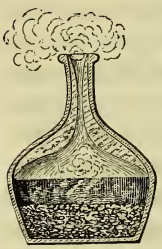


Fig. 348.

Jetzt bereitet man dies Salz in Europa, wo es in verschiedenen Fabriken als Nebenprodukt gewonnen wird. Wenn man Steinkohlen glüht, um daraus Leuchtgas zu erhalten, so entwickelt sich viel kohlensaures Ammoniak, was man in Wasser oder in verdünnter Salzsäure verdichtet. Auch beim Glühen von thierischen Stoffen, behufs Gewinnung der zur Blutlaugensalz-Bereitung bestimmten Stickstoffkohle, erhält man viel kohlensaures Ammoniak. Man glüht jene Substanz in großen Eisenblechcylindern, die mit einer Reihe von Fässern in Verbindung stehen, durch die die Gase hindurchgehen müssen, bevor sie frei in die Luft gelangen. In diesen Fässern verdichtet sich nun viel brenzliches Oel und eine große Menge von kohlensaurem Ammoniak. Nachdem die Kohle aus dem Cylinder entfernt ist, wird er mit frischer Substanz gefüllt. Die ammoniakalischen Lösungen werden von Zeit zu Zeit durch Hähne, die sich am unteren Theile der Fässer befinden, abgelassen, dann in große Behälter gebracht, worin man sie absetzen läßt. Die oben auf schwimmenden öligen Theile werden mit Löffeln gut abgeschöpft; das gleichzeitig in Form einer

Kruste an der Oberfläche abgeschiedene feste kohlensaure Ammoniak wird in dem ammoniakalischen Wasser aufgelöst, oder direkt durch Sublimation gereiniget, um kohlensaures Ammoniak zu erhalten. Die ammoniakalischen Lösungen werden mit Salzsäure gesättigt und verdunstet. Um den so erhaltenen unreinen Salmiak zu reinigen, erhitzt man ihn bis fast zu der Temperatur, bei der er sich verflüchtigt, wodurch die anhängenden organischen Unreinigkeiten zerstört werden. Bei der Auflösung in Wasser bleibt eine kohlige Masse zurück; es wird indessen noch etwas Thierkohle zugesetzt, um die Lösung vollständig zu entfärben. Man erhält nun beim Verdunsten völlig weiße Krystalle. Für den Handel muß es aber noch sublimirt werden. Dies geschieht in großen irdenen Ballons, die man auf Galeerenöfen erhitzt. Die Ballons werden zu ¾ angefüllt und dann am Boden bis zur Sublimationswärme erhitzt. Dabei ist darauf zu achten, daß sich der Hals des Ballons nicht verstopft, wodurch sonst eine Explosion veranlaßt werden könnte. Man zerbricht endlich die Ballons, um die Brode von sublimirtem Salmiak herauszunehmen.

Auch aus dem kohlensauren Ammoniak, was sich durch Fäulniß von Harn bildet, wird einiger Salmiak gewonnen. Vom faulen Harn wird etwa ¼ abdestillirt, worin sich dann das ganze kohlensaure Ammoniak befindet. Man neutralisirt dies Destillat mit Salzsäure und läßt krystallisiren, worauf man das Produkt noch durch Sublimation reinigt. Oft bereitet man zuerst schwefelsaures Ammoniak, was dann in Salmiak verwandelt wird. Man läßt nämlich das Destillat durch eine dicke Gypsschicht filtriren, wobei sich durch doppelte Zersetzung unlöslicher kohlensaurer Kalk bildet und in der Auflösung schwefelsaures Ammoniak. Die eingedampfte Lösung wird mit der gehörigen Menge von Chlornatrium versetzt und zur Trockne verdampft. Der getrocknete Rückstand wird dann der Sublimation unterworfen. Dabei sublimirt der Salmiak und schwefelsaures Natron bleibt zurück. Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man jene Lösung von schwefelsaurem Ammoniak und Chlornatrium kochend eindampft; das dabei ausgeschiedene schwefelsaure Natron wird mit Rechen herausgezogen. Wenn so der größte Theil des letzteren abgeschieden ist,

läßt man die Lösung erkalten. Die Löslichkeit des schwefelsauren Natron nimmt dann während des Erkaltens der Lösung vom Siedepunkte bis zu 33° zu, weßhalb sich also dies Salz nicht ferner abscheiden wird; dagegen nimmt die Löslichkeit des Salmiaks mit dem Erkalten rasch ab, so daß es dann in großer Menge krystallisiren muß. Die wohl abgetropften und getrockneten Krystalle werden dann sublimirt.

Ammoniak und Wasserstoffsulfid.

§ 517. Gleiche Gasvolume von Ammoniak und Wasserstoffsulfid verbinden sich mit einander zu einem gelben, sehr flüchtigen Körper. Das Aequivalent des Ammoniakgases entspricht 4 Vol., das des Wasserstoffsulfids 2 Vol. Jene Verbindung muß also der Formel NH^3+2HS entsprechen; wenn man aber die Existenz des Ammonium, NH^4, zuläßt und dasselbe wie ein Metall betrachtet, so läßt sich jene Verbindung wie ein Schwefelsalz, Ammoniumsulfhydrat, NH^4S+HS, betrachten, analog dem Kaliumschwefelsalze, $KS+HS$, was man durch Sättigung einer Kalilösung mit Wasserstoffsulfid erhält. Mischt man Wasserstoffsulfidgas mit Ammoniakgas in großem Ueberschusse, so setzt sich bei starker Abkühlung eine Verbindung ab, deren Zusammensetzung der Formel NH^3+HS (oder NH^4S) entspricht. Diese Verbindung zersetzt sich aber bald in freies Ammoniak und die erste Verbindung.

Bei der Destillation von Salmiak mit den verschiedenen alkalischen Schwefelmetallen oder mit Gemischen von gebranntem Kalk und Schwefel erhält man Verbindungen von Ammoniak mit Wasserstoffsulfid und verschiedenen Mengen von Schwefel; dabei verdichten sich sehr stinkende Flüssigkeiten, die an der Luft rauchen.

Das Ammoniumsulfhydrat, NH^4S+HS, wird häufig als Reagenz angewandt, wozu man es durch vollständige Sättigung einer Ammoniaklösung mit Wasserstoffsulfid darstellt.

Das einfache Schwefelammonium, NH^4S, verhält sich gegen die electronegativen Schwefelverbindungen wie eine Basis und bildet so eine große Anzahl von Schwefelsalzen, so z. B. mit

Kohlensulfid, NH^4S+CS^2, mit arsenigem Sulfid, NH^4S+AsS^3, mit Arsenikfulfid, NH^4S+AsS^5, mit antimonigem Sulfid, NH^4S+SbS^3, u. f. w.

Schwefelfaures Ammoniak.

§ 518. Das neutrale schwefelfaure Ammoniak, $NH^3+HO+SO^3$ oder das schwefelfaure Ammoniumoxyd, NH^4O+SO^3, erhält man durch Neutralisation von Ammoniak mit Schwefelfäure. In Fabriken fättigt man die durch Deftillation thierifcher Subftanzen erhaltenen ammoniakalifchen Löfungen entweder mit Schwefelfäure oder man zerfetzt fie durch fchwefelfauren Kalk, worauf man das Salz kryftallifirt. Es wird dann erhitzt bis zur Zerftörung der organifchen Subftanzen, die es verunreinigen, und noch einmal aus Waffer kryftallifirt. Das Salz enthält nur 1 Aeq. Conftitutionswaffer, doch kein Kryftallwaffer, $(NH^3+HO)+SO^3$ oder NH^4O+SO^3; es ift ifomorph mit fchwefelfaurem Kali $(KO+SO^3)$; es löft fich in 2 Th. kaltem und in 1 Th. kochendem Waffer. Beim Erhitzen zerfetzt es fich in Waffer, Stickgas und fchwefligfaures Ammoniak $(NH^3+HO)+SO^2$, was fich fublimirt.

Verfetzt man das obige neutrale fchwefelfaure Salz mit Schwefelfäure, fo erhält man durch Kryftallifation ein doppelt fchwefelfaures Ammoniak, entfprechend der Formel:

$$3[(NH^4O+SO^3)+(HO+SO^3)]+HO.$$

Salpeterfaures Ammoniak.

§ 519. Durch Neutralifiren einer Löfung von Ammoniak oder von kohlenfaurem Ammoniak mit Salpeterfäure erhält man nach dem Abdampfen aus der erkaltenden Löfung kryftallifirtes falpeterfaures Ammoniak, NH^4O+NO^5+HO. Bei mäßigem Erhitzen fchmilzt das Salz zuerft; bei ftärkerem Erhitzen zerfetzt es fich in Waffer und in Stickoxydulgas, weßhalb es zur Darftellung des Letzteren benutzt wird (§ 109). Auf glühende Kohlen geftreut verfprüht es lebhaft mit röthlicher Flamme, indem der

Wasserstoff auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure verbrennt. Dies Verhalten führte zu dem alten Namen dieses Salzes: Nitrum flammans.

Phosphorsaures Ammoniak.

§ 520. Ammoniak und Phosphorsäure bilden mit einander verschiedene Verbindungen; die wichtigste derselben ist diejenige, welche dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron entspricht. Diese erhält man durch Zersetzung des doppeltphosphorsauren Kalks mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, was man zusetzt, bis die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction zeigt. Die beim Verdunsten gebildeten Krystalle entsprechen der Formel:

$$(2\,NH^4O + HO) + PO^5.$$

Versetzt man die Auflösung dieses Salzes mit eben so viel Phosphorsäure, als sie bereits enthält, so erhält man beim Verdunsten ein Salz: $(NH^4O + 2\,HO) + PO^5$.

Beim Erhitzen verlieren die Verbindungen der Phosphorsäure mit Ammoniak dies letztere bis auf eine geringe Menge, die von der zurückbleibenden glasigen Phosphorsäure sehr fest zurückgehalten wird.

Kohlensaures Ammoniak.

§ 521. Ammoniak und Kohlensäure können sich mit einander in verschiedenen Verhältnissen verbinden; diese Verbindungen sind aber nicht sehr beständig, sondern gehen leicht in einander über. Schon im trocknen Zustande verbinden sich die beiden Gase mit einander; wenn dabei Ammoniak im Ueberschuß vorhanden ist, so verdichten sich 2 Vol. desselben mit 1 Vol. Kohlensäuregas. Aus diesen Verhältnissen ergiebt sich die Formel: $NH^3 + CO^2$. Der Körper löst sich leicht in Wasser und zeigt dann alle Eigenschaften eines kohlensauren Salzes, woraus folgt, daß er bei der Berührung mit Wasser sogleich 1 Aeq. Wasser in sich aufnimmt, um

sich in kohlensaures Ammoniumoxyd $NH^4O + CO^2$ zu verwandeln.

Bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen wird eine große Menge von kohlensaurem Ammoniak gebildet. Die Zusammensetzung desselben ist aber je nach den Umständen verschieden. Zur Reinigung des rohen kohlensauren Salzes wird es mit Thierkohle gemengt und sublimirt. Das so erhaltene reine Salz entspricht dann gewöhnlich der Formel: $2NH^4O + 3CO^2$. An freier Luft geht dies anderthalb kohlensaure Ammoniak unter Verlust von Ammoniak in doppelt kohlensaures Salz

$$(NH^4O + CO^2) + (HO + CO^2)$$

über. Auch in Auflösungen geht mit der Zeit diese Zersetzung vor sich, wenn sie länger der Luft ausgesetzt sind.

Erhitzt man aber eine Auflösung von doppeltkohlensaurem Ammoniak, so entweicht mehr Kohlensäure als Ammoniak und das doppelt kohlensaure Salz nähert sich mehr der Neutralität; bei fortgesetztem Kochen entweicht indessen alles kohlensaure Ammoniak aus der Lösung.

Man erhält das doppeltkohlensaure Ammoniak durch vollkommenes Sättigen einer Lösung von reinem oder kohlensaurem Ammoniak mit Kohlensäure; war die angewandte Ammoniaklösung sehr concentrirt, so setzt sich dann das doppeltkohlensaure Salz in Krystallen ab.

Wirkung von Kalium und Natrium auf Ammoniak.

§ 522. Kalium und Natrium verwandeln sich beim Erhitzen in Ammoniakgas in einen krystallinischen olivengrünen Körper, der bei 100° schmilzt; dabei entwickelt sich eben so viel Wasserstoffgas, als das Metall in Berührung mit Wasser entwickelt haben würde. Bei stärkerem Erhitzen wird der olivengrüne Körper zersetzt, wobei sich Stickstoff- und Wasserstoffgas entwickeln, und zwar in dem Verhältnisse, wie sie sich mit einander zu Ammoniak verbinden; es bleibt dabei ein unschmelzbarer graphitähnlicher Körper zurück.

Bringt man den olivengrünen Körper mit Wasser in Berührung, so entsteht Kali und Ammoniak. Die Zusammensetzung dieser Körper ist nicht genau bekannt; die obigen Zersetzungen führen aber zu der Annahme, daß die Formel des graphitartigen Körpers: NK^3 und die des olivengrünen: NK^3+2NH^3 ist.

Wirkung der Säule auf Ammoniaklösung.

§ 523. Man bringt auf den Boden eines Glases eine Schicht Quecksilber, worin man den negativen Pol der Säule eintauchen läßt; auf das Quecksilber schüttet man eine concentrirte Ammoniaklösung, in die man den positiven Pol taucht; dieser wird durch einen Platindrath gebildet, der mit seinem Ende nur 2 Millimeter vom Quecksilber entfernt ist. Es beginnt dann sogleich eine Gasentwickelung am negativen und nach einiger Zeit auch am positiven Pole. Gleichzeitig verliert das Quecksilber seine Flüssigkeit und schwillt dabei unter Beibehaltung seines metallischen Ansehens beträchtlich an.

Dieselbe metallartige Verbindung erhält man, wenn man in Quecksilber etwas Kalium oder Natrium auflöst und auf dies Amalgam eine concentrirte Lösung von Salmiak gießt. Stellt man diesen Versuch in einem Glasrohr an, was vom Amalgam nur zu ⅓ angefüllt wird, so bläht sich die Substanz so sehr auf, daß sie endlich übersteigt.

Diese merkwürdige Verbindung ist aber bisher nur unvollständig untersucht; sie besitzt nur geringe Beständigkeit und zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Erwärmung. Das Quecksilber nimmt aber bei diesem Versuche äußerst wenig Substanz in sich auf; die mit ihm verbundene Substanz beträgt kaum $\frac{1}{1000}$ seiner Masse. Bei der Zersetzung dieses Amalgams entwickelt sich ein Gemenge von 2 Vol. Ammoniakgas und 1 Vol. Wasserstoffgas, wonach man zu der Annahme geführt wird, daß die Zusammensetzung des mit dem Quecksilber verbundenen Körpers der Formel NH^4 entspricht, also auch dem oben erwähnten zusammengesetzten metallischen Radicale: Ammonium. Man stützt sich auf diesen

Versuch, als Beweis für die Existenz des Körpers NH^4, der analog dem Kalium, die Rolle eines wirklichen Metalles spielt. Die Metalle sind nämlich die einzigen Körper, die sich mit dem Quecksilber vereinigen können, ohne ihm sein metallisches Ansehen zu rauben.

Unterscheidende Merkmale der Ammoniaksalze.

§ 524. Die Ammoniaksalze unterscheiden sich von allen anderen Metallsalzen, die alkalischen Salze ausgenommen, dadurch, daß sie von den kohlensauren Alkalien nicht gefällt werden.

Erwärmt man die Ammoniaksalze mit Kalihydrat oder Kalkhydrat, so entwickeln sie freies Ammoniak, was sich an seinem eigenthümlichen Geruche selbst in sehr geringer Menge erkennen läßt. Ließe sich aber die geringe Menge eines Ammoniaksalzes in irgend einem Gemenge auf jene Weise nicht mehr durch den Geruch erkennen, so läßt sich seine Anwesenheit noch nachweisen, indem man über die Oberfläche der mit Kalihydrat mäßig erwärmten Probeflüssigkeit einen mit Chlorwasserstoffsäure benetzten Glasstab hält; bei Gegenwart von Ammoniak bilden sich dann dicke weiße Nebel um den Glasstab, selbst dann noch, wenn das Ammoniak in so geringer Menge zugegen ist, daß es durch den Geruch nicht mehr wahrzunehmen ist.

Eine Lösung von Platinchlorid erzeugt in Ammoniaksalzlösungen einen gelben krystallinischen Niederschlag, den sogenannten Platinsalmiak, ähnlich wie in Kalisalzen. Dieser Platinsalmiak ist jedoch leicht daran zu erkennen, daß er mit Kalihydrat erwärmt Ammoniak entwickelt. Auch beim Rothglühen im Platintiegel verhalten sich beide Niederschläge wesentlich verschieden: das Chlorkalium-Platinchlorid giebt geglüht einen Rückstand von metallischem Platin mit Chlorkalium gemengt, was man dann mit Wasser ausziehen kann; das Chlorammonium-Platinchlorid hinterläßt dagegen unter Entwicklung weißer Salmiakdämpfe reines metallisches Platin, woraus dann also Wasser nichts mehr auflösen kann.

Quantitative Bestimmung des Kali und Natron in Gemengen von Salzen beider Basen mit denselben Säuren.

§ 525. Die quantitative Analyse von Gemengen aus Kalisalzen und Natronsalzen hat nicht bloß eine theoretische, sondern auch eine große praktische Wichtigkeit, weshalb wir hier die vier hauptsächlich dazu befolgten Methoden der Analyse näher betrachten müssen. Man bezeichnet dieselben gewöhnlich als die indirecte, die directe, die thermometrische und die aräometrische Analyse.

Die indirekte Analyse.

Wenn wir Kali und Natron als reine schwefelsaure Salze mit einander gemengt haben, so läßt sich das Verhältniß, worin beide Basen im Gemenge enthalten sind, auf folgende Weise bestimmen:

Man erhitzt zuerst das Gemenge in einem Platintiegel zum Schmelzen, um alle überschüssige Säure und alles Wasser zu entfernen, worauf man ein genau bestimmtes Gewicht P des Gemenges in Wasser löst. Aus der Lösung fällt man die Schwefelsäure vollständig mit Chlorbaryum aus. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts findet man das Gewicht p der Schwefelsäure, die, mit beiden Basen verbunden, im Gemenge enthalten war. Stellen wir nun durch x die Gewichtsmenge des schwefelsauren Kali dar, so wird das Gewicht des schwefelsauren Natron $= (P-x)$ sein. In dem Gewichte x von schwefelsaurem Kali läßt sich die Gewichtsmenge der Schwefelsäure durch $x \cdot \frac{500,0}{1090,0}$ ausdrücken, während deren Menge in dem Gewichte $(P-x)$ von schwefelsaurem Natron $= (P-x) \frac{500,0}{887,2}$ sein muß. Die Gesammtmenge der mit beiden Basen verbundenen Schwefelsäure wird also dargestellt durch

$$x \cdot \frac{500,0}{1090,0} + (P-x) \frac{500,0}{887,2};$$

aus dem schwefelsauren Baryt haben wir vorher diese Gesammtmenge der Schwefelsäure = p gefunden; es ist also die bekannte Menge

$$p = x \cdot \frac{500{,}0}{1090{,}0} + (P - x)\ \frac{500{,}0}{887\,2},$$

$$\text{oder } p = x \cdot \frac{1}{2{,}180} + (P - x)\ \frac{1}{1{,}774},$$

$$\text{wonach } x = \frac{P \times 2{,}180 - p \times 3\,867}{0{,}406}.$$

Statt den gefällten schwefelsauren Baryt zu wägen, welchen man durch Chlorbaryum aus der Lösung des Salzgemenges gefällt hat, kann man sich auch einer Auflösung von Chlorbaryum von bestimmtem Gehalte bedienen, und bestimmen, wie viel Volumtheile einer solchen titrirten Lösung nöthig sind, um vollständig alle Schwefelsäure der schwefelsauren Salze zu fällen. Man wendet dazu eine Chlorbaryum-Lösung an, von der 50 Cubikcentimeter erforderlich sind, um 5 Gr. wasserfreie Schwefelsäure zu fällen. Die Zahl der zur vollständigen Fällung erforderlichen Cubikcentimeter der Lösung giebt dann also in Decimetern die Menge der in der untersuchten Lösung enthaltenen Schwefelsäure an. Zum Eingießen der Lösung des Chlorbaryum bedient man sich der Bürette (Fig. 315).

Eine Hauptschwierigkeit bei diesem Verfahren besteht darin, daß sich aus kalten Lösungen der frisch gefällte schwefelsaure Baryt zu langsam absetzt, wodurch man genöthigt wird, von Zeit zu Zeit etwas Lösung abzufiltriren, um sich zu überzeugen, ob alle Schwefelsäure gefällt ist.

§ 526. Durch ein analoges Verfahren läßt sich in einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium die Menge der einzelnen Chlormetalle bestimmen. Man fällt die Lösung eines bekannten Gewichts der gemengten, aber sonst reinen Salze mit salpetersaurem Silberoxyd. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man dann die Menge der beiden einzelnen Chlormetalle auf ganz ähnliche Weise, wie es eben bei den schwefelsauren Salzen geschah.

Auch hier läßt sich die Menge des Chlorsilbers in der gesammten Lösung, statt aus dem Gewichte des gefällten Chlorsilbers, aus dem Volum einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd berechnen, welches man zur genauen Fällung alles Chlors nöthig hat.

Diese Methode der indirekten Analyse führt zu ganz guten Resultaten, wenn beide Basen sehr verschiedene Aequivalente besitzen, und im Gemenge in ziemlich gleicher Menge enthalten sind. Sobald aber die Aequivalentgewichte der beiden Basen nur wenig verschieden sind, oder wenn im Gemenge die eine Basis der Masse nach bedeutend vorherrscht, so wird das auf diesem Wege erhaltene Resultat sehr unsicher.

Die direkte Analyse.

§ 527. Um in einem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium die einzelnen Chlormetalle quantitativ zu bestimmen, löst man ein bekanntes Gewicht des Gemenges in wenig Wasser auf, setzt eine concentrirte Auflösung von Platinchlorid zu, bis sich die Flüssigkeit deutlich gelb färbt. Das Chlorkalium wird dadurch, bis auf eine kleine gelöst bleibende Menge, verbunden mit Platinchlorid, als Doppelsalz gefällt. Man verdampft alles im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in Weingeist von wenigstens 85% auf, und wäscht das darin unlösliche Chlorkalium-Platinchlorid auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filtrum aus. Das Chlornatrium-Platinchlorid wird dabei vom Alkohol leicht aufgelöst. Das ausgewaschene, mit dem Filter bei 100° getrocknete und dann gewogene Kaliumdoppelsalz ergiebt direkt die Menge des Chlorkalium im Gemenge.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen wird gewöhnlich eine der beiden eben beschriebenen Methoden angewandt, um in Gemengen von Kali und Natron die relativen Mengen der einzelnen Alkalien zu bestimmen. Für praktische Anwendung sind diese Methoden jedoch zu umständlich. Wir wollen deshalb im Folgenden noch ein paar praktische Methoden angeben, die dem Fabrikanten in besonderen Fällen sehr dienlich sein können.

Thermometrische Analyse.

§ 528. Das Chlorkalium des Handels, was man in den Salpeterfabriken anwendet, enthält stets mehr oder weniger Chlornatrium, eine Substanz, die für diese Fabrikation ganz werthlos ist. Die Menge der einzelnen Chlormetalle in einem solchen Gemenge läßt sich nun auf folgende Weise leicht und für jenen praktischen Zweck mit hinreichender Genauigkeit bestimmen.

Wie wir schon früher (§ 373) sahen, wird bei der Auflösung von Chlorkalium und von Chlornatrium in Wasser Wärme gebunden, jedoch ist die Menge der Wärme, welche von den einzelnen Salzen dabei gebunden wird, verschieden. Die daraus folgende Erniedrigung der Temperatur beträgt, wenn 50 Gr. Chlorkalium in 200 Gr. Wasser gelöst werden 11,4°; bei der Lösung von 50 Gr. Chlornatrium in 200 Gr. Wasser sinkt dagegen die Temperatur der Lösung nur um 1,9°. Man bringt nun in ein Becherglas mit 200 Gr. Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft 50 Gr. des Salzgemenges, nachdem man vorher die Temperatur an dem in die Flüssigkeit tauchenden sehr empfindlichen Thermometer genau abgelesen hat. Um die Lösung zu beschleunigen, rührt man mit dem Thermometer vorsichtig um. Sobald alles gelöst ist, liest man wieder den Stand des Thermometers ab. Aus der Zahl t^0 der Thermometergrade, um die die Temperatur der Flüssigkeit durch die Auflösung des Salzes gefallen ist, können wir, wenn im Gemenge kein anderes Salz enthalten ist, das Verhältniß des Chlorkalium zum Chlornatrium berechnen. Es sei nämlich durch x die Menge des Chlorkalium in 50 Gr. des Gemenges, nach Grammen ausgedrückt, ferner mag ϑ die Temperaturerniedrigung bezeichnen, die durch x Gramme Chlorkalium bei ihrer Lösung in 200 Cubikcentimetern Wasser hervorgebracht wird, so hat man:

$$50 : 11{,}4 = x : \vartheta; \text{ also } \vartheta = \frac{11{,}4}{50} \cdot x.$$

Setzen wir ϑ' für die Temperaturerniedrigung, die von $(50-x)$ Gr. Chlornatrium bei ihrer Auflösung in 200 Gr. Wasser hervorgebracht wird, so haben wir die Proportion:

$$50 : 1{,}9 = 50 - x : \vartheta', \text{ also } \vartheta' = \frac{1{,}9}{50}(50-x).$$

Die gesammte Temperaturabnahme, welche bei der Auflösung von 50 Gr. des Gemenges in 200 Gr. Wasser beobachtet und durch t bezeichnet wurde, muß aber die Summe von ϑ und ϑ' sein, also:

$$t = \frac{11\,9}{50} \cdot x + \frac{1,9}{50}\,(50-x),$$

$$\text{folglich } x = \frac{50\,(t-1,9)}{9,5}.$$

Araeometrische Analyse.

§ 529. Wenn Kali und Natron als schwefelsaure Salze mit einander gemengt sind, so kann man ihre relative Menge im Gemische durch ein Verfahren bestimmen, was sich auf die Zunahme der Dichtigkeit stützt, die bei der Auflösung von schwefelsaurem Natron in einer gesättigten Lösung von reinem schwefelsaurem Kali stattfindet. Diese Zunahme wird noch dadurch viel deutlicher, daß die Auflöslichkeit des schwefelsauren Kali durch die Anwesenheit des schwefelsauren Natron beträchtlich vermehrt wird.

Da man die Dichtigkeit der erhaltenen Lösung durch Einsenken eines Aräometers bestimmt, so ist es zweckmäßig, auf der Spindel desselben eine Scale aufzutragen, deren Theilungen oder Grade direct den Natrongehalt des aufgelösten Salzgemenges in Procenten ausdrücken; man nennt ein so graduirtes Instrument ein Natrometer.

Wir wollen nun festsetzen, man löst bei einer constanten Temperatur von 20° stets 50 Gr. von dem zu prüfenden Gemische der wasserfreien schwefelsauren Salze von Kali und Natron in 300 Cubikcentimetern einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali. In dieser muß jedoch bei allen Bestimmungen, auch nach erfolgter Lösung des schwefelsauren Natron, noch ein Ueberschuß von festem schwefelsauren Kali zugegen sein. Es wird dann die Skale des Natrometers, dessen Grade direct den Natrongehalt der geprüften Mischung in Procenten angeben, folgendermaßen angefertigt: Der Nullpunkt wird durch Einsenken der Spindel in eine bei 20° gesättigte Lösung von reinem schwefelsaurem Kali bestimmt. Den tiefsten Punkt an der Scale, der also angiebt, daß das geprüfte Salz reines wasserfreies schwefelsaures Natron

ist, findet man durch Auflösung von 50 Gr. dieses Salzes in 300 Cubikcentimetern jener Lösung. Der Punkt, bis zu dem die Spindel des Natrometers jetzt einsinkt, wird mit der Zahl bezeichnet, die den procentischen Natrongehalt des wasserfreien schwefelsauren Natron umgiebt, also 43,65. Es müssen nun noch einige Grade zwischen 0 und 43,65 auf der Skale bestimmt werden. In 300 Cubikcent. der Lösung des schwefelsauren Kali werden statt des reinen schwefelsauren Natron 50 Gramm von bekannten Gemengen beider Salze aufgelöst, und der jedesmalige Stand des Aräometers in der Lösung mit der Zahl bezeichnet, die den Natrongehalt des Salzgemenges in Procenten angiebt. Da man in den Lösungen ja stets überschüssiges festes schwefelsaures Kali haben muß, so ist es klar, daß man bei Anfertigung der Skale keine Gemenge beider Salze aufzulösen braucht, sondern nur die Menge des schwefelsauren Natron, die in 50 Gramm desjenigen Salzgemenges enthalten gewesen sein würde, dessen entsprechender Grad am Natrometer bestimmt werden soll.

Das so graduirte Natrometer kann zur Bestimmung des Natrongehaltes in allen solchen Salzgemengen dienen, die nur Kali und Natron als Basen und von Säuren entweder Schwefelsäure enthalten, oder nur solche Säuren, die sich durch Schwefelsäure leicht ganz austreiben lassen. In letzterem Falle zersetzt man 50 Gr. des Salzgemenges mit Schwefelsäure und verdampft zur Trockne, um die flüchtigen Säuren zu verjagen. Der Rückstand wird in wenigem heißen Wasser wieder aufgelöst und die freie Säure mit kohlensaurem Kali gesättigt. Die Flüssigkeit wird bis 20° abgekühlt, dabei scheidet sich meistens viel schwefelsaures Kali aus. Man filtrirt die Lösung in einen Probircylinder, an dem man bezeichnet hat, wie weit er von 300 Cubikcentimetern Flüssigkeit erfüllt wird. Man spült das ausgeschiedene schwefelsaure Kali mit einer bei 20° gesättigten Lösung dieses Salzes ab, bis die im Probircylinder vereinigte Lösung den Strich erreicht hat, der 300 C. C. angiebt. Das eingesenkte Natrometer giebt dann direct den Natrongehalt des geprüften Salzgemenges in Procenten an.

Bei dem eben beschriebenen Verfahren wird eine constante Temperatur vorausgesetzt; das Instrument läßt sich aber auch so

einrichten, daß man bei jeder beliebigen Temperatur den Natrongehalt bestimmen kann. Es werden dann zwei Skalen auf die Spindel aufgetragen: die eine giebt für jeden Centigrad des Thermometers den Punkt an, bis zu dem die Spindel in eine gesättigte Lösung von reinem schwefelsauren Kali einsinkt; wir wollen diese die Temperaturskale nennen; die zweite, die Natronskale giebt dagegen die Procente von Natron im Gemenge an. Die Nullpunkte beider Skalen fallen zusammen; wenn man also bei 0° probirt, so findet sich der Natrongehalt direct auf der Natronskale; probirt man aber bei 25°, so sinkt das Instrument schon in einer Lösung von reinem schwefelsaurem Kali, die bei dieser Temperatur gesättigt ist, bis zu dem Niveau, welches 8 Procent Natron anzeigen würde. Folglich muß hieher der Nullpunkt einer Natronskale für eine Temperatur von 25° fallen.

Es hat sich gezeigt, daß die Intervalle der einzelnen Grade an der Natronskale um so kleiner werden, je reicher an Natron das Gemenge wird, während die einzelnen Grade der Temperaturskale, welche durch die Dichtigkeit der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen von schwefelsaurem Kali bestimmt werden, ziemlich gleichen Abstand von einander haben. Probirt man also ein Gemenge mit dem Natrometer bei der Temperatur t, so muß man den Stand m des Niveaus der Flüssigkeit an der Temperaturskale notiren, dann von der Zahl m die Zahl t abziehen, welche die Temperatur der Flüssigkeit angiebt und auf der Natronskale die Zahl n der Grade aufsuchen, welche der Zahl (m — t) der Grade auf der Temperaturskale entspricht. Diese letztere Zahl giebt dann hinreichend genau für praktische Bestimmungen die Natronprocente im Salzgemenge an.

II. Metalle der alkalischen Erden.

Baryum.

Aequivalent: Ba = 858,0.

§ 530. Das Baryum wird durch Zersetzung des Baryumoxydes mittelst der elektrischen Säule dargestellt. Man thut etwas Quecksilber in eine Platinschaale, die mit dem negativen Pole der Säule in leitender Verbindung steht. Auf das Quecksilber gießt man eine gesättigte wässrige Lösung des Baryumoxydes, was gewöhnlich Baryt genannt wird; in jener Lösung müssen sich noch zahlreiche Krystalle von Barythydrat befinden. In dies Gemenge taucht man den positiven Pol der Säule. Baryt und Wasser werden nun gleichzeitig zersetzt. Das Baryum wird sogleich vom Quecksilber aufgelöst, was dadurch dickflüssig wird. Wenn das Quecksilber ziemlich viel Baryum aufgenommen hat, so nimmt man es heraus, trocknet es rasch ab und destillirt das Quecksilber in einem Strome von Stickgas oder Wasserstoffgas von der Legirung ab. Erhitzt man dann bis zum Rothglühen, so bleibt in der Retorte zuletzt nur eine Metallkugel von Baryum übrig; da aber bei dieser Hitze das Glas vom Baryum stark angegriffen wird, so läßt man zweckmäßiger die Temperatur nicht so hoch steigen.

Dies Metall kann auch durch Zersetzung des wasserfreien Baryts mittelst Kaliumdampf bei Rothglühhitze erhalten werden.

In die Mitte eines an beiden Enden offenen eisernen Rohrs bringt man ein Platinschiffchen mit wasserfreiem Baryt; etwas näher dem vorderen Ende zu, legt man einige Stücken Kalium, worauf man gleich einen Strom von trocknem Wasserstoffgas durch das Rohr streichen läßt. Der Theil des Rohrs, wo der Baryt liegt, wird nun zum starken Rothglühen erhitzt, wodurch sich bald auch das Kalium in Dampf verwandelt, der, bei Berührung mit Baryt, diesem gleich den Sauerstoff entzieht. Es bildet sich Ba-

ryum und Kali. Man läßt dann das Rohr in dem ununterbrochenen Strome von Wasserstoffgas vollständig erkalten, worauf das Baryum aus dem Inhalte des Schiffchens mit Quecksilber ausgezogen wird. Von dem Amalgam wird das Quecksilber in einem Strome von Wasserstoffgas abdestillirt, worauf das metallische Baryum zurückbleibt.

Das Baryum ist dann in Farbe und Glanz dem Silber ganz ähnlich. Es besitzt eine gewisse Dehnbarkeit. Bei Rothglühhitze schmilzt es, doch ist es nicht so flüchtig, daß man es destilliren kann. Seine Dichtigkeit ist größer als die der concentrirten Schwefelsäure, denn eine Kugel von Baryum sinkt in ihr zu Boden.

Das Baryum ist so leicht oxydirbar, daß es schon an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und kaltes Wasser sogleich zersetzt.

Die Baryum-Verbindungen zeichnen sich vor denen der Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und der Erden durch ihre große Dichtigkeit aus. Dieser Eigenschaft verdankt das Metall seinen Namen (von *βαρύς*, schwer).

Verbindungen des Baryum mit Sauerstoff.

§ 531. Wir kennen zwei Verbindungen des Baryum mit Sauerstoff: das Monoxyd, Ba O, Baryt genannt; und das Bioxyd, $Ba O^2$, was Baryumsuperoxyd genannt wird.

Baryummonoxyd oder Baryt. — In der Natur finden sich zwei unlösliche Barytsalze, die zur Darstellung des Baryts dienen können, der kohlensaure und der schwefelsaure Baryt. Der kohlensaure Baryt verliert beim Glühen in einem heftigen Gebläsefeuer seine Kohlensäure vollständig und hinterläßt reinen Baryt. Mischt man den kohlensauren Baryt vorher mit Kohle, so verliert er seine Kohlensäure schon bei viel schwächerer Erhitzung, was durch das Bestreben der Kohle, der Kohlensäure die Hälfte ihres Sauerstoffs zu entziehen, veranlaßt wird; es entwickelt sich dabei Kohlenoxydgas. Da man hierbei den kohlensauren Baryt gern mit überschüssiger Kohle mengt, so bleibt dann der Baryt mit Kohle gemengt zurück, was aber gleichgültig bleibt, wenn man den Baryt in Wasser lösen will.

Gewöhnlich löst man den kohlensauren Baryt in Salpetersäure auf und verdampft die Lösung, so daß der wasserfreie salpetersaure Baryt krystallisirt. Das trockne Salz wird in eine Porcellanretorte (Fig. 349.) gebracht, deren Oeffnung mittelst eines durchbohrten Korkes unvollkommen verschlossen ist, und die Retorte in einem Reverberirofen allmählig stärker erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. In der Retorte bleibt dann der Baryt als eine poröse grauweiße Masse von geschmolzenem Ansehn zurück. Aber nicht der Baryt, als solcher, hat hier eine Schmelzung erlitten, denn er ist auch bei den höchsten Hitzgraden unserer Oefen unschmelzbar, doch schmilzt er vor dem Knallgasgebläse; nur der salpetersaure Baryt ist hier geschmolzen, er verdickt sich mit der zunehmenden Zersetzung, bis endlich eine feste blasige Masse zurückbleibt.

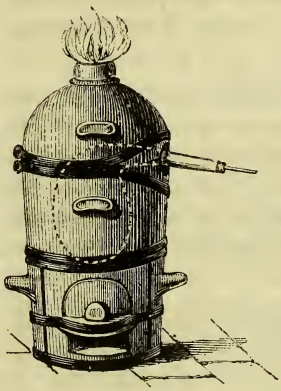


Fig. 349.

§ 532. Um aus dem natürlichen schwefelsauren Baryt, dem sogenannten Schwerspathe, Baryt darzustellen, wird dies Salz zuerst durch Glühen mit Kohle zu Schwefelbaryum reducirt. Zu diesem Zwecke mengt man das fein gepulverte Mineral mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Kohlenpulver; die Mischung wird dann mit etwas fettem Oel zu einem steifen Teige angemengt, welcher dann in einem hessischen Tiegel einer guten Rothglühhitze ausgesetzt wird. Der Zusatz von Oel bezweckt, daß alle Salztheilchen mit Kohle in Berührung kommen. Das Oel, was die Masse des schwefelsauren Baryts ganz durchdringt, wird in der Hitze zersetzt; die Kohle, die dabei zurückbleibt, ist dann mit der Substanz des Schwerspathes aufs innigste gemengt.

Statt der Kohle kann man auch solche organische Substanzen anwenden, die bei ihrer Zersetzung in der Hitze viel Kohle zurücklassen und außerdem noch vorher schmelzen, wie Zucker, Stärke, Colophon. Die geglühte Masse wird mit siedendem Wasser be-

handelt. Die abfiltrirte Lösung des Schwefelbaryum wird mit Salpetersäure in kleinen Portionen versetzt, wobei sich unter Entwicklung von Wasserstoffsulfid salpetersaurer Baryt bildet; der dann, nach dem Abdampfen der Lösung zur Trockne, durch Glühen in wasserfreien Baryt verwandelt wird.

§ 533. Der reine Baryt (auch Aetzbaryt genannt) hat große Verwandtschaft zum Wasser: gießt man ein wenig Wasser auf ein Stück Baryt, so findet eine starke Erhitzung statt, wobei ein Theil des Wassers als Dampf entwickelt wird; hat man nicht zu viel Wasser zugesetzt, so zerfällt dabei der Baryt zu einem weißen Pulver von Barythydrat; dieses verliert sein Wasser durch bloßes Erhitzen nicht mehr.

Das Barythydrat, was bei chemischen Arbeiten oft Anwendung findet, läßt sich durch Behandlung des reinen Baryts mit Wasser leicht darstellen; doch kann man es auch direkt aus der Auflösung des Schwefelbaryum erhalten, dessen Bereitung vorher (§ 532.) angegeben wurde. Kocht man die Lösung des Schwefelbaryum mit Kupferoxyd, so erhält man unlösliches Schwefelkupfer und eine Lösung von Barythydrat:

$$BaS + CuO = BaO + CuS.$$

Die vollständige Umwandlung des Schwefelbaryum in Barythydrat erkennt man leicht daran, daß eine helle Probe der Lösung mit essigsaurem Bleioxyd einen weißen Niederschlag von Bleioxydhydrat und keinen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei giebt. War die angewandte Lösung von Schwefelbaryum concentrirt, so scheidet sich beim Erkalten der zersetzten Lösung Barythydrat in Krystallen aus. War die Lösung aber verdünnt, so muß sie durch rasches Abdampfen concentrirt werden.

Das Barythydrat scheidet sich bei raschem Erkalten der heißen gesättigten Lösung in breiten Blättern aus, bei langsamen Erkalten krystallisirt es in großen Prismen. Die Krystalle enthalten 10 Aeq. Wasser, also ist ihre Formel $BaO + 10HO$; beim Erhitzen lassen sich 9 Aeq. Wasser leicht austreiben; das nun zurückgebliebene Hydrat, $BaO + HO$, läßt sich durch die Wärme

allein nicht weiter zersetzen. Dies Monohydrat des Baryts schmilzt beim Rothglühen; es ist nicht merklich flüchtig. Es löst sich in 2 Th. siedendem und in 20 Th. kaltem Wasser. Seine Lösung reagirt stark alkalisch; an freier Luft zieht sie rasch Kohlensäure an und trübt sich dann durch ausgeschiedenen kohlensauren Baryt.

Die löslichen Verbindungen des Baryum gehören zu den starken Giften.

§ 534. Die Zusammensetzung des Baryts, BaO, ergiebt sich aus der Analyse des Chlorbaryum, BaCl; dies letztere enthält im krystallisirten Zustande Wasser, was sich aber durch Erhitzung leicht vollständig austreiben läßt. Man löst also 10 Gr. wasserfreies Chlorbaryum in Wasser auf; die kochende Lösung wird mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das gefällte Chlorsilber wird 13,773 Gr. betragen, also 3,406 Gr. Chlor enthalten.

Demnach enthalten 10 Gr. Chlorbaryum:

Chlor	3,406 Gr.
Baryum	6,594 =
	10,000 Gr.

Die Menge von Sauerstoff, welche 6,594 Baryum in Baryt verwandelt, ergiebt sich aus der Proportion:

$$443{,}2 : 100 = 3{,}406 : x; \text{ also } x = 0{,}768.$$

Der Baryt besteht also aus:

Baryum	6,594 Gr.
Sauerstoff . . .	0,768 =
Baryt	7,362 Gr.

Das Aequivalent des Baryum ergiebt sich dann aus den Proportionen:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}768 : 6{,}594 = 100 : x \\ \text{oder } 3{,}406 : 6{,}594 = 443{,}2 : x \end{array}\right\} \text{ also } x = 858{,}0.$$

Der Baryt besteht demnach aus:

1 Aeq.	Baryum	858,0	89,57
1 =	Sauerstoff	100,0	10,43
1 =	Baryt	958,0	100,00

Das Chlorbarium enthält nun:

1 Aeq.	Barium	858,0	65,94
1 =	Chlor	443,2	34 06
1 =	Chlorbarium .	1301,2	100,00

§ 535. Bariumbioxyd. — Der Baryt wird in Bariumbioxyd verwandelt, wenn er bei einer Temperatur von 300—400° in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt wird. Man bringt den Baryt in Stücken in eine grüne Glasretorte, auf deren Boden man einen Strom von Sauerstoffgas gelangen läßt; bei zweckmäßigem Erhitzen absorbirt dann der Baryt das Sauerstoffgas, ohne daß die Stücke ihre Form änderten; sie werden dabei grauer. Das Bariumbioxyd verbindet sich leicht mit Wasser zu einem weißen, in kaltem Wasser sehr wenig löslichen Hydrate. Dieses wird beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Sauerstoff als Barythydrat gelöst. Wie wir früher (§ 89.) sahen, dient das Bariumbioxyd zur Bereitung des Wasserstoffbioxydes.

Salze des Bariummonoxydes oder Barytsalze.

Schwefelsaurer Baryt.

§ 536. Dieses Salz findet sich als Mineral krystallisirt; es bildet oft in den älteren Gebirgsformationen beträchtliche Gänge. Von seiner großen Dichtigkeit, durch die es sich unter den Verbindungen der Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und der Erden mit Metalloiden auszeichnet, hat es den mineralogischen Namen: Schwerspath erhalten. Seine Dichtigkeit ist nämlich 4,4. Es ist unlöslich in Wasser; selbst wenn man das Wasser mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure ansäuert, ist die Löslichkeit kaum merklich. Man erhält es deshalb immer, sobald man einer barythaltigen Lösung eine schwefelsäurehaltige hinzusetzt. Diese Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts benutzt man oft, wenn man die Schwefelsäure aus einer Auflösung abscheiden will. Soll dabei keine neue Säure in die Auflösung kommen, so bedient man sich dazu des Barythydrates. Damit sich der gefällte schwefelsaure Baryt rasch als schweres Pulver absetzt, erhitzt man gern die Lösung

vor dem Fällen zum Sieden, vorausgesetzt, daß nicht andere Gründe diese Erhitzung der Lösung verbieten.

Der niederfallende schwefelsaure Baryt reißt gern von den in der Lösung befindlichen Salzen etwas mit sich nieder; bei chemischen Analysen hat man deshalb den Niederschlag sehr sorgfältig auszuwaschen; vorzüglich ist jener Uebelstand bei Anwesenheit von salpetersauren Alkalien in der Lösung zu bemerken. Man läßt deshalb den Niederschlag gut absetzen, gießt dann vorsichtig die klare Lösung ab, und läßt den Niederschlag mit Wasser sieden, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist.

Der schwefelsaure Baryt löst sich in concentrirter Schwefelsäure; beim Verdünnen mit Wasser wird er aber wieder ausgeschieden. Er besteht aus:

1 Aeq.	Baryt	958,0	65,71
1 =	Schwefelsäure	500,0	34,29
1 =	schwefelsaurer Baryt	1458,0	100,00

Salpetersaurer Baryt.

§ 537. Die Bereitung dieses Salzes aus dem natürlichen kohlensauren Baryt ist schon oben (§ 531 u. 532) angegeben. Es krystallisirt in wasserfreien regulären Oktaedern. Es fordert zur Lösung 8 Th. kaltes und 3 Th. kochendes Wasser. In verdünnten Säuren löst es sich viel weniger, weshalb es aus einer gesättigten wässrigen Lösung durch einen starken Zusatz von Salpetersäure als ein krystallinisches Pulver gefällt wird.

Kohlensaurer Baryt.

§ 538. Der kohlensaure Baryt findet sich natürlich in Krystallen und führt als Mineral den Namen Witherit. Man erhält ihn künstlich durch wechselseitige Zersetzung einer Lösung von salpetersaurem Baryt oder von Chlorbarium mit kohlensaurem Alkali als einen weißen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Kaltes Wasser löst kaum $^1/_{4000}$ davon auf, Kohlensäure befördert aber seine Lösung. Er schmilzt bei Weißglühhitze und verliert dabei seine Kohlensäure.

Verbindungen des Baryum mit Schwefel.

§ 539. Die Bereitung des Einfach-Schwefelbaryum durch Glühen von schwefelsaurem Baryt mit Kohle wurde schon vorher (§ 532) beschrieben. Aus der gelben wässrigen Lösung der geglühten Masse kann man das Schwefelbaryum BaS (Baryum-Monosulfuret) in blättrigen farblosen Krystallen erhalten, die sich in Wasser farblos lösen.

Die Polysulfurete des Baryum erhält man durch Sieden der Auflösung des Monosulfuretes mit der erforderlichen Menge Schwefel; bei großem Ueberschusse an Schwefel bildet sich stets Baryum-Pentasulfuret BaS^5. Auch beim Rothglühen von Baryt mit Schwefel erhält man Polysulfurete von Baryum.

Das Monosulfuret BaS verhält sich gegen die Sulfide wie eine Schwefelbasis und giebt damit zahlreiche Schwefelsalze.

Verbindung des Baryum mit Chlor.

§ 540. Man kennt nur eine Verbindung des Baryum mit Chlor. Das Chlorbaryum erhält man entweder durch Auflösung des natürlichen kohlensauren Baryts in Chlorwasserstoffsäure oder durch Zersetzung einer Auflösung von Schwefelbaryum (§ 532.) mit Chlorwasserstoffsäure. Durch Abdampfen der Lösung erhält man krystallisirtes wasserhaltiges Chlorbaryum BaCl+2HO. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser leicht; das wasserfreie Salz schmilzt dann bei Rothglühhitze.

Das Chlorbaryum löst sich bei 16° in 2,3 Th. Wasser, beim Sieden in 1,3 Th. Wasser.

In Fabriken erhält man das Chlorbaryum durch Glühen von gemahlenem schwefelsauren Baryt in einem Reverberirofen mit der Hälfte seines Gewichtes von Chlorcalcium, was bei der Ammoniakbereitung als Nebenprodukt gewonnen wird. Die geglühte Masse wird fein gepulvert und mit kaltem Wasser unter fleißigem Umrühren ausgezogen, wobei schwefelsaurer Kalk zurückbleibt; die Auflösung von Chlorbaryum wird möglichst schnell decantirt und dann

zur Kryſtalliſation abgedampft. Ließe man die Löſung des Chlorbaryum längere Zeit oder bei höherer Temperatur mit dem ſchwefelſauren Kalk in Berührung, ſo würde in Folge gegenſeitiger Zerſetzung wieder Chlorcalcium und ſchwefelſaurer Baryt gebildet werden. Wahrſcheinlich würde man bei dieſem Verfahren eine reichere Ausbeute erhalten, wenn man vor dem Glühen dem Gemenge noch etwas Kohle zuſetzte; weil ſich dann, wie bei der Sodabereitung ein unlösliches Calcium-Oxyſulfür, ($2\,CaS + CaO$), bilden und die vollkommnere Abſcheidung des Chlorbaryum geſtatten würde.

Unterſcheidende Merkmale der Barytſalze.

§ 541. Die wäſſrigen Löſungen von Barytſalzen, werden durch reines Ammoniak nicht gefällt.

Die kohlenſauren Salze von Kali, Natron und Ammoniak geben darin einen weißen Niederſchlag von kohlenſaurem Baryt.

Schwefelſäure, wie die Löſung ihrer Salze, erzeugen in Barytlöſungen einen weißen Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt, der ſich weder in Waſſer, noch in verdünnter Chlorwaſſerſtoff- oder Salpeterſäure merklich auflöſt. Wie ſich die Strontianſalze und die des Bleioxydes, die mit den Barytſalzen dieſen Charakter theilen, von den letzteren unterſcheiden laſſen wird ſpäter näher angegeben werden. Die Bleiſalze laſſen ſich ſogleich dadurch erkennen, daß ſie durch Waſſerſtoffſulfid geſchwärzt werden in Folge einer Abſcheidung von Schwefelblei, während die Barytſalze dadurch nicht verändert werden.

Strontium.

Aequivalent: $Sr = 548{,}0$.

§ 542 Das Strontium und ſeine Verbindungen haben mit dem Baryum und deſſen entſprechenden Verbindungen eine ſehr große Aehnlichkeit. Die dort angewandten Darſtellungsweiſen

gelten deshalb auch hier für das Strontium und seine Verbindungen.

Das Strontium findet sich, wie das Baryum, in der Natur als kohlensaures und als schwefelsaures Salz. Das kohlensaure Salz erhielt von seinem ersten Fundorte, Strontian in Schottland, den mineralogischen Namen: Strontianit. Das natürliche schwefelsaure Salz heißt Coelestin; es findet sich mehr in den jüngeren Gebirgsformationen, während der schwefelsaure Baryt hauptsächlich in den älteren vorkommt.

Verbindungen des Strontium mit Sauerstoff.

§ 543. Das Strontium bildet, analog dem Baryum, zwei Verbindungen mit Sauerstoff: Das Strontium-Monoxyd oder den Strontian SrO und das Strontiumbioxyd SrO^2 (auch Strontiumsuperoxyd genannt).

Strontian wird ganz wie der Baryt dargestellt, dem er auch im Ansehn ganz gleicht

Strontianhydrat bildet sich unter starker Erhitzung, sobald Strontian mit Wasser in Berührung kommt. Das krystallisirte Hydrat $SrO+10\,HO$ verliert beim Erhitzen leicht 9 Aeq. Wasser; das letzte Aeq. Wasser läßt sich durch Erhitzen nicht austreiben.

Strontiumbioxyd wird in kleinen Krystallflittern erhalten, wenn man eine Lösung von Barythydrat mit Wasserstoffbioxyd versetzt.

Strontiansalze.

Salpetersaurer Strontian.

§ 544. Man stellt dies Salz, wie den salpetersauren Baryt dar. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt der salpetersaure Strontian in wasserfreien regulären Oktaedern. Bei sehr niedriger Temperatur erhält man Krystalle von anderer Form, die wasserhaltig sind, nämlich: $SrO+NO^5+5\,HO$.

Da das Salz die Flamme schön purpurroth färbt, wie alle Strontiumverbindungen, so wird es zum Rothfeuer benutzt, wozu

man 40 Th. salpetersauren Strontian, 13 Th. Schwefel, 10 Th. chlorsaures Kali und 4 Th. Antimonoxysulfuret innig mengt.

Kohlensaurer Strontian.

§ 545. Er wird wie der kohlensaure Baryt erhalten. Bei Weißglühhitze verliert er alle Kohlensäure vollständig; er schmilzt aber nicht vor seiner Zersetzung, wie der kohlensaure Baryt.

Schwefelsaurer Strontian.

§ 546. Schwefelsäure und Lösungen schwefelsaurer Salze fällen aus den Lösungen von Strontianverbindungen schwefelsauren Strontian als einen weißen pulverigen Niederschlag. Dieser löst sich in Wasser etwas leichter auf, als der schwefelsaure Baryt, so daß eine wäßrige Lösung von schwefelsaurem Strontian auf Zusatz der Lösung eines Barytsalzes noch einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt giebt.

Verbindungen des Strontium mit Schwefel.

§ 547. Für diese Verbindungen gilt in Betreff ihrer Darstellung und ihres Verhaltens ganz dasselbe, was von den entsprechenden Verbindungen des Baryum gesagt ist.

Verbindung des Strontium mit Chlor.

§ 548. Man erhält das Chlorstrontium durch Zersetzung des kohlensauren Strontians oder des Schwefelstrontium mit Chlorwasserstoffsäure; das krystallisirte wasserhaltige Chlorstrontium, $SrCl+6HO$, ist so leicht löslich in Wasser, daß es schon an der Luft zerfließt. Starker Weingeist, der Chlorbaryum nicht auflöst, löst das Chlorstrontium in beträchtlicher Menge und dient deshalb oft, um diese beiden Chlormetalle zu scheiden, wenn sie gemengt sind.

Unterscheidende Merkmale der Strontiansalze.

§ 549. In den wäßrigen Lösungen der Strontiansalze giebt reines Ammoniak keinen Niederschlag, kohlensaure Alkalien bringen darin einen weißen Niederschlag von kohlensaurem Strontian hervor.

Schwefelsäure und die Lösungen schwefelsaurer Salze fällen aus den Lösungen aller Strontianverbindungen schwefelsauren Strontian, der sich vom schwefelsauren Baryt durch etwas größere Löslichkeit in Wasser unterscheidet (§ 546).

Zur Unterscheidung der Strontiansalze von den Barytsalzen kann dann noch das chromsaure Kali dienen, wodurch in Barytlösungen ein gelber Niederschlag entsteht, während etwas verdünnte Strontianlösungen dadurch nicht gefällt werden. Die Kieselfluorwasserstoffsäure giebt in Barytsalzen einen farblosen Niederschlag, in Strontiansalzen aber nichts.

Die Strontiumverbindungen färben die Flamme schön purpurroth.

Calcium.

Aequivalent: Ca = 250,0.

§ 350. Das Calcium ist in der Natur sehr verbreitet; am gewöhnlichsten kommt das Calciumoxyd oder der Kalk mit Kohlensäure verbunden vor; der kohlensaure Kalk, mehr oder weniger rein, bildet den Kalkspath, den Marmor, den dichten Kalkstein, die Kreide, den Dolomit. Auch der schwefelsaure Kalk findet sich natürlich in bedeutenden Massen, als Gyps oder Alabaster, meistens in einzelnen Stöcken in den secundären und tertiären Formationen. In Verbindung mit Kieselsäure bildet der Kalk zahlreiche Mineralien in den älteren Formationen. Auch in der organischen Na-

tur findet sich das Calcium sehr häufig; die Schalen der Mollusken bestehen ihrer Masse nach fast ganz aus kohlensaurem Kalk; die Knochen der Wirbelthiere und des Menschen enthalten sehr viel phosphorsauren Kalk neben kohlensaurem Kalk.

Verbindungen des Calcium mit Sauerstoff.

§ 551. Wir kennen 2 Oxyde des Calcium, analog denen des Barium; das Calcium-Monoxyd, CaO, was gewöhnlich Kalk genannt wird, und das Calcium-Bioxyd, CaO^2.

Der Kalk ist durch seine vielfache Anwendung, für theoretische, wie für praktische Zwecke von großer Wichtigkeit.

Im Großen stellt man den Kalk durch Glühen oder Brennen des natürlichen kohlensauren Kalks dar; will man reinen Kalk haben, so glüht man reinen (isländischen) Doppelspath oder reinen carrarischen Marmor in einem Tiegel bei einem starken Gebläsefeuer; vollkommen rein erhält man den Kalk indessen durch Zersetzung von reinem salpetersauren Kalk bei Rothglühhitze.

Der Kalk ist eine weiße, amorphe Substanz; ist er durch Glühen aus kohlensaurem Kalk erhalten, so zeigt er unverändert die Form des angewandten kohlensauren Kalks. Seine Dichtigkeit ist 2,3. Er schmeckt ätzend alkalisch und bläut die rothe Lakmustinktur stark. Der Kalk schmilzt in unsern Oefen auch bei den höchsten Temperaturen nicht, doch erleidet er vor dem Knallgasgebläse eine beginnende Schmelzung.

Der Kalk verbindet sich mit Wasser unter beträchtlicher Erhitzung, sie wird am stärksten, wenn man den Kalk mit seinem halben Gewichte von Wasser übergießt. Dies Umwandeln des Kalks in Hydrat nennt man das Löschen des Kalks und das Kalkhydrat gelöschten Kalk. Der Kalk vergrößert bei dem Löschen sein Volum beträchtlich und zerfällt, falls man nicht zuviel Wasser zusetzte zu einem lockeren, weißen und milde anzufühlenden Pulver, dem Monohydrate des Kalks CaO + HO; hat man mehr Wasser zugesetzt, so bildet sich ein mehr oder weniger dicker Brei oder eine milchige Flüssigkeit, die man Kalkmilch nennt.

Die wäßrige Lösung des Kalks, das Kalkwasser, enthält kaum $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichtes an Kalk. An der Luft zieht das Kalkwasser rasch Kohlensäure an; dabei überzieht es sich mit einer weißen Haut von kohlensaurem Kalk. Bei langsamen Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe setzt die Lösung kleine Krystalle von Kalkhydrat, $CaO + HO$, ab.

Der Kalk löst sich in heißem Wasser weniger, als in kaltem; so daß sich das kalt gesättigte Kalkwasser beim Erhitzen trübt.

Läßt man den gebrannten Kalk an der Luft liegen, so zieht er aus derselben rasch Wasser und Kohlensäure an, wobei er zu einem lockeren Pulver zerfällt und in eine bestimmte Verbindung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk $(CaO + CO^2) + (CaO + HO)$ verwandelt wird. Da jedoch in der Luft stets mehr Wasserdampf als Kohlensäure vorhanden ist, so bildet sich jene Verbindung erst nach langer Einwirkung der Luft, während sich anfangs mehr Kalkhydrat bildet.

§ 552. Die Zusammensetzung des Kalks ergiebt sich aus der Analyse des Chlorcalcium auf dieselbe Weise, wie wir die Zusammensetzung des Baryts aus der Analyse des Chlorbaryum ableiteten (§ 532); man kann aber auch die Analyse des kohlensauren Kalks dabei zu Grunde legen. Man bedient sich dazu des sehr reinen natürlichen kohlensauren Kalks, z. B. des Doppelspathes von Island; man wägt davon einige kleine Stücke in einem Platintiegel genau ab. Gesetzt sein Gewicht sei $= P$. Der mit seinem Deckel bedeckte Tiegel wird in einen hessischen Tiegel gestellt, dessen Deckel mit Thon verstrichen wird. Das Ganze wird dann in einem tüchtigen Gebläsefeuer, wenigstens zwei Stunden lang stark erhitzt, so daß sicher alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten wird der Platintiegel mit dem zurückgebliebenen reinen Kalk gewogen. Es sei p das Gewicht des Kalks, so ist $(P - p)$ das Gewicht der verjagten Kohlensäure. Wenn nun der kohlensaure Kalk aus 1 Aeq. Kalk und 1 Aeq. Kohlensäure $= 275{,}0$ besteht, so ergiebt sich das Aequivalent des Kalks aus der Proportion:

$$(P - p) : p = 275 : x.$$

Auf diese Weise hat sich $x = 350{,}0$ gefunden. Nehmen wir nun an, daß 1 Aeq. Kalk aus 1 Aeq. Calcium und 1 Aeq. Sauerstoff $= 100$ besteht, so ist dann das Aequivalent des Calcium 250. Die Zusammensetzung des Kalks ist also folgende:

1 Aeq.	Calcium	250,0	71,43
1 „	Sauerstoff ..	100,0	28,57
1 „	Kalk	350,0	100,00.

Man muß sich bei dieser Bestimmung aber gut überzeugen, ob der geglühte Kalk auch wirklich ganz frei von Kohlensäure war. Dies ist aber leicht zu entscheiden, denn der reine Kalk löst sich in Chlorwasserstoffsäure ohne Gasentwickelung auf; enthielt der Kalk aber noch Kohlensäure, so wird diese durch die stärkere Säure gasförmig entwickelt.

Man kann die vorige Analyse dadurch controlliren, daß man den erhaltenen reinen Kalk in schwefelsaures Salz verwandelt. Hiezu löscht man den Kalk zuerst mit wenig Wasser; worauf man Schwefelsäure im Ueberschuß zusetzt. Man verdampft dann vorsichtig zur Trockne und erhitzt den Tiegel zuletzt zum Rothglühen, um alle freie Schwefelsäure zu verjagen. Das Gewicht des zurückgebliebenen wasserfreien schwefelsauren Kalks $CaO + SO^3$, sei $= Q$, so wird $(Q - p)$ die Gewichtsmenge der Schwefelsäure sein, die sich mit dem Gewichte p von Kalk zu schwefelsaurem Kalk verbunden hat. Da das Aequivalentgewicht der Schwefelsäure $= 500{,}00$ ist, so ergiebt sich das Aequivalent des Kalks aus der Proportion:

$$(Q - p) : p = 500 : x$$

Der Werth, den man hier für x findet, muß dann mit demjenigen übereinstimmen, welchen die Analyse des kohlensauren Kalks ergeben hat.

§ 553. Eine der wichtigsten praktischen Anwendungen findet der Kalk bei Bereitung der verschiedenen Arten von Mörtel, worin er einen Hauptbestandtheil bildet. Hiezu wird der natürliche kohlensaure Kalk in besonderen Schachtöfen, die man Kalköfen nennt, gebrannt. Die Kalksteine sind sehr selten reiner kohlensaurer Kalk; fast immer findet sich in ihnen ein mehr oder weniger be-

deutender Gehalt von Magnesia, Eisenoxyd, Quarz, Thon u. s. w. Die Güte des Kalks hängt vielfach von dem Grade der Reinheit des Kalksteins ab, aus dem er gewonnen ist, und von der Art seiner Verunreinigungen. Sobald im Kalksteine der Gehalt an jenen fremden Substanzen irgend beträchtlich wird, so zeigt sich der daraus gebrannte Kalk in seinen Eigenschaften sehr verschieden vom reinen Kalk. So erhitzt er sich beim Benetzen mit Wasser nur wenig, und nimmt dabei nur wenig an Volum zu oder wie man sagt: er geht nur wenig auf, und bildet mit mehr Wasser keinen bindenden Teig. Man sagt dann, der Kalk ist mager. Ist der Gehalt des Kalksteins an fremden Körpern nur unbedeutend, so kommt der daraus gebrannte Kalk dem ganz reinen in seinen Eigenschaften fast gleich; er erhitzt sich beim Löschen mit Wasser bedeutend, geht stark auf u. s. w.; diesen Kalk nennt man fetten Kalk. Wir werden bei dem Mörtel sehen, daß beide Arten des Kalks besonders angewandt werden. Wir wollen jetzt die Fabrikation des fetten Kalks näher beschreiben.

§ 554. Der Kalkstein läßt sich in einem Schachtofen leichter von Kohlensäure befreien, als in einem Tiegel. Dieser Umstand wird dadurch veranlaßt, daß sich Gase aus ihren Verbindungen leichter entwickeln, wenn sich die Verbindungen in der Atmosphäre eines fremden Gases befinden. So verliert ein Hydrat sein Wasser theilweise oder gänzlich, wenn man es bei einer gewissen Temperatur einem Strome von trockner Luft aussetzt; dagegen verlieren manche Hydrate nichts merkliches von ihrem Wasser, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserdampf erwärmt werden. Wenn der kohlensaure Kalk in einem bedeckten Tiegel geglüht wird, so befindet er sich beständig in einer Atmosphäre von Kohlensäure; im Schachtofen ist er aber von einem Gasgemenge umgeben, in dem die Luft, im Vergleich zur Kohlensäure, bedeutend vorherrscht. Im letzteren Falle muß demnach die Zersetzung des kohlensauren Kalks schneller und leichter statt finden.

Die verschiedenen Kalksteine werden nicht alle gleich leicht zersetzt, selbst dann nicht immer, wenn sie in Bezug auf ihre Reinheit einander ziemlich gleich stehen. Die durch den Grad der Cohäsion bedingte verschiedene Festigkeit der Substanz ist hier von

großem Einflusse. Die Kreide, ein sehr lockerer kohlensaurer Kalk, zersetzt sich viel leichter als der Kalkspath und der Marmor, die beide einen durch krystallinische Struktur viel festeren und dichteren kohlensauren Kalk darstellen.

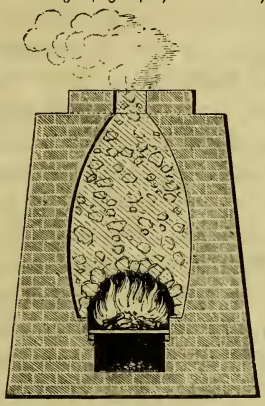


Fig. 350.

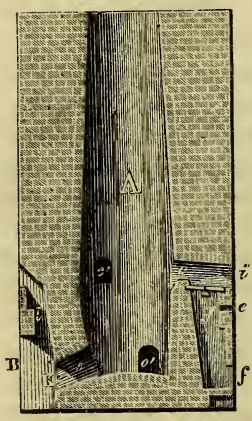
Die Einrichtung der Kalköfen ist hauptsächlich in zweierlei Weise verschieden: sie sind entweder zum periodischen Brennen eingerichtet und werden nach dem Brennen einer Füllung ausgeleert und frisch gefüllt; oder es wird fortwährend der gar gebrannte Kalk herausgebracht und neuer Kalkstein nachgefüllt.

Fig. 350 zeigt einen Kalkofen zum periodischen Brennen. Er hat etwa 3 Meter Höhe. Er ist aus Backsteinen gebaut; die innere Bekleidung muß aus feuerfesten Ziegeln bestehen. Am unteren Theile des Ofens sind eine oder mehrere Oeffnungen, um den gar gebrannten Kalk herausziehen zu können. Beim Einlegen des Kalks baut man zuerst aus größeren Kalksteinen über dem Roste, auf dem das Brennmaterial brennen soll, ein Gewölbe; dieses muß die ganze Last der Kalksteine tragen, womit der Schacht gefüllt wird. Auf dem Roste brennt man Reisholz, Wellen oder Torf. Anfangs feuert man mäßig, damit sich die ganze Masse erhitzen kann. Nach 12 Stunden verstärkt man das Feuer und unterhält es so, bis auch die oberen Kalksteine gar gebrannt sind, worauf dann das Feuern eingestellt und der Ofen ausgeleert wird.

Das ununterbrochene Brennen des Kalks in den stehenden Kalköfen ist viel vortheilhafter, weil man die Wärme spart, die bei dem Anwärmen und dem Abkühlen der periodischen Oefen verloren geht. Deßhalb bedient man sich derselben überall da, wo der Kalk stets sicheren Absatz findet. Die Einrichtung hiezu ist von zweierlei Art: 1) der Ofenschacht wird mit abwechselnden Schichten von Kalkstein und Steinkohle beschickt, die dann nach-

einander im Ofen niedergehn. Der gar gebrannte Kalk wird stets aus den unteren Oeffnungen des Ofens hervorgezogen und oben mit wechselnden Lagen von Kalkstein und Kohle nachgefüllt. 2) Der Ofenschacht wird ganz mit Kalksteinen beschickt, die von seitlichen Heerden aus erhitzt werden. In den beiden Figuren 351 und 352 ist ein solcher Ofen dargestellt Fig. 351 zeigt ihn in einem vertikalen Durchschnitte nach der Achse des Schachtes; und Fig. 352 zeigt einen horizontalen Durchschnitt, in der Höhe der Seitenheerde g, g', g'' von Fig. 351 genommen. Der Schacht des Ofens hat 8—10 Meter Höhe; innen ist er mit feuerfesten Ziegeln ausgekleidet. Der Ofen wird an eine steile Böschung eines Hügels gebaut, so daß man auf einer schwach geneigten Zufuhr leicht zur oberen Oeffnung des Ofens gelangen kann. An der Basis des Schachtes sind drei Oeffnungen o, o', o'' angebracht, die schwach nach außen geneigt sind; sie dienen zum Herausziehen des Kalks. Drei andere Oeffnungen c, c', c'' befinden sich in der Schachtwand etwa 2 Meter über seiner Sohle. Sie stehen mit den Rosten g, g', g'' in Verbindung, auf denen sich die Feuerung befindet. Die zur Verbrennung erforderliche Luft dringt durch die Zuglöcher e ein; ihre Menge läßt sich durch außen angebrachte Schieber reguliren. Die Oeffnungen o, o', o'' und i, i', i'' werden durch Thüren von Eisenblech geschlossen. Im Gemäuer des Ofens befinden sich gewölbte Oeffnungen B, die dem Arbeiter den Zutritt zu den Schachtöffnungen o, o', o'' gestatten, um den gar gebrannten Kalk herauszuziehen; damit die Hitze, welche der eben aus dem Ofen gezogene Kalk ausstrahlt, dem Arbeiter nicht

Fig. 351.



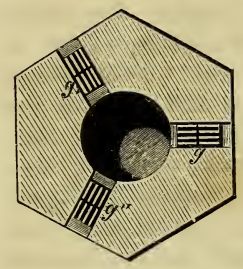


Fig. 352.

zu lästig wird, sind über den Oeffnungen o senkrechte Kamine l angebracht, durch die die heiße Luft sogleich fortgeführt wird.

Beim Beginne einer Campagne füllt man den untern Theil des Schachtes bis zur Höhe der Roste g, g', g'' mit Reisholz, und füllt dann den Ofen mit Kalksteinen. Man zündet nun zuerst jenes Reisholz an, worauf dann auch auf den Rosten das Feuer angemacht wird. Hier brennt man entweder Steinkohlen von geringer Qualität oder Torf. Nachdem die unteren Lagen von Kalkstein durch das Reisholzfeuer gar gebrannt und allmählig niedergegangen sind, werden nun auch die höheren Schichten durch die von den Rosten entwickelte Hitze gar gebrannt. Alle 12 Stunden wird der gebrannte Kalk vom Boden des Schachtes ausgeleert, während der Schacht oben durch Nachschütten stets voll erhalten wird. So geht die Campagne fort, bis der Zustand des Ofens die Fortsetzung hindert.

§ 555. Man bedient sich bei chemischen Arbeiten oft des in Kalköfen gebrannten Kalks. Da dieser aber an seiner Oberfläche stets durch die Asche des Brennmaterials verunreinigt ist, folglich Alkalien als schwefelsaure Salze und als Chlormetalle enthält, so entfernt man diese Verunreinigungen da, wo sie lästig sein könnten, auf folgende Weise; der Kalk wird mit wenig Wasser gelöscht, so daß er nur zu einem pulverigen Hydrate zerfällt; dieses wird auf einem Spitzbeutel so lange mit Wasser gewaschen, bis sich das Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit einer Silberlösung nicht mehr trübt. Das Hydrat wird dann in einem hessischen Tiegel geglüht. Man erhält so einen sehr fein zertheilten Kalk, der zu den meisten Anwendungen hinreichend rein ist.

Calciumbioxyd CaO_2 (Calciumsuperoxyd) erhält man beim Versetzen des Kalkwassers mit Wasserstoffbioxyd, wo sich dann das Calciumbioxyd in kleinen Krystallblättchen abscheidet. Diese Verbindung verliert schon bei mäßiger Wärme die Hälfte ihres Sauerstoffs.

Salze des Calcium-Monoxydes oder Kalksalze.

Schwefelsaurer Kalk.

§ 556. Der schwefelsaure Kalk kommt in der Natur theils wasserfrei, $CaO+SO^3$, vor, (in der Mineralogie: Anhydrit oder Karstenit) theils mit Krystallwasser, $CaO+SO^3+2HO$, als Gyps oder Alabaster bekannt. Diese beiden Mineralien treten häufig in den Flötzlagern der Trias in bedeutenden linsenförmigen Lagern oder Stöcken auf, wo sie gewöhnlich von Steinsalz begleitet werden. Auch in der unteren Tertiärformation finden sich Gypsstöcke. Dieser geologischen Formation gehören die Gypsmassen der Umgebungen von Paris an. Die Gypslager liegen hier zwischen Mergellagen, welche dem Grobkalk, dem Bausteine von Paris, aufgelagert sind. Der hieher gehörige Gyps ist eine Süßwasserbildung, was sich leicht aus den Flußmuscheln der angrenzenden Schichten ergiebt.

Der wasserfreie schwefelsaure Kalk, oder der Anhydrit hat eine Dichte von 2,9. Er bildet dichte Massen von krystallinischer Textur und ziemlicher Härte. Er findet sich bisweilen in bestimmbaren Krystallen, die dem vierten oder orthorhombischen Krystallsysteme angehören. Er schmilzt bei Rothglühhitze; beim langsamen Erkalten erstarrt er zu einer Masse von krystallinischem Gefüge, deren Blätterdurchgänge auf die Form der natürlichen Krystalle führen.

Der schwefelsaure Kalk mit Krystallwasser oder der Gyps, $CaO+SO^3+2HO$, findet sich oft natürlich in meßbaren Krystallen gut ausgebildet, die sich von den meisten krystallisirten Mineralien durch ihre geringe Härte unterscheiden lassen, indem sie sich schon mit dem Nagel ritzen lassen. Diese Krystalle sind meistens hemitrop, oder Zwillingskrystalle, dem fünften oder klinorhombischen Krystallsysteme angehörig (§ 38, Fig. 107 und 108). Ganz ähnliche und oft recht saubere Krystalle setzen sich manchmal auf den Reisern der Gradirhäuser ab, bei der Concentration von Salzsoolen. Bei einem anderen Falle von Hemitropie entstehen

abgeplattete linsenförmige Massen, deren Außenflächen schwach gekrümmt sind. Diese Massen lassen sich leicht nach den beiden schiefen Achsen spalten und der so erhaltene Spaltungskörper hat eine pfeilspitzenförmige Gestalt (Fig 353). Er läßt sich mit einem Federmesser in äußerst zarte völlig durchsichtige und farblose Blättchen spalten, die dann nach der Richtung der beiden andern Blätterdurchgänge leicht zerbrechen, wodurch rhomboidale Blättchen entstehen.

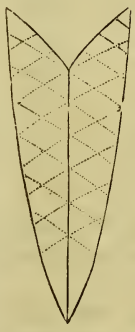


Fig. 353.

Ein schwefelsaurer Kalk mit einem anderen Wassergehalte setzt sich oft in den Dampfkesseln von Hochdruckmaschinen ab, die mit gypshaltigem oder sogenannten selenitischem Wasser gespeist werden. Die Formel dieser Verbindung ist: $2(CaO + SO^3) + HO$.

Oft sind die Gypskrystalle unregelmäßig in einander verschlungen und bilden dann bald farblose, bald durch Eisenoxydhydrat gefärbte Massen, den Alabaster. Er dient zu verschiedenen Schmuckgegenständen z. B. Vasen, Uhrgestellen. Auch der gemeine Gyps besteht aus einem Aggregat von Krystallen; meistens ist er aber mit verschiedenen fremdartigen Beimengungen verunreinigt, vorzüglich mit kohlensaurem Kalk, Thon und Sand.

Der gemeine Gyps in den Umgebungen von Paris enthält:

Schwefelsauren Kalk . .	70,39
Wasser	18,77
Kohlensauren Kalk . . .	7,63
Thon	3,21
	100,00.

§ 557. Der schwefelsaure Kalk ist in Wasser wenig löslich; 1000 Theile Wasser lösen bei 15° ungefähr 2 Th. Aehnlich dem schwefelsauren Natron löst Wasser von 35° am meisten schwefelsauren Kalk; erhitzt man die kalt gesättigte Gypslösung zum Sieden, so trübt sie sich.

100 Th. Wasser lösen bei	0° . . .	0,205	schwefelsauren Kalk.
„	5° . .	0,219	„
„	12° . . .	0,233	„

100 Th. Wasser lösen bei	20° ...	0,241	schwefelsauren Kalk.
„	30° ...	0,249	„
„	35° ...	0,254	„
„	40° ...	0,252	„
„	50° ...	0,251	„
„	60° ...	0,248	„
„	70° ...	0,244	„
„	80° ...	0,239	„
„	90° ...	0,231	„
„	100° ...	0,217	„

Bei langsamem Verdampfen liefert die Auflösung des schwefelsauren Kalks kleine glänzende Krystalle, die dieselbe Form zeigen, wie der natürliche wasserhaltige Gyps.

§ 558. Beim Erhitzen verliert der Gyps zwischen 120—130° sein Wasser vollständig; der zurückgebliebene wasserfreie Gyps nimmt in Berührung mit Wasser unter Erwärmung sein Krystallwasser wieder auf; wurde er aber über 160° erhitzt, so nimmt er nachher sein Krystallwasser nur sehr langsam wieder auf. Hat man den Gyps bis zum Rothglühen erhitzt, so scheint er, wie der natürliche Anhydrit, sein Wasser gar nicht wieder anziehen zu wollen; verschiedene geologische Beobachtungen machen es aber doch wahrscheinlich, daß sich auch der Anhydrat mit der Zeit in Gyps verwandeln kann. Der in der Rothglühhitze geschmolzene Gyps erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche dieselben Blätterdurchgänge zeigt, wie der natürliche Anhydrit.

Auf diese Eigenschaft des Gypses bei mäßigem Erhitzen sein Krystallwasser zu verlieren, es aber wieder rasch aufzunehmen, wenn er hernach mit Wasser in Berührung kommt, gründet sich seine Anwendung zum Mörtel und zu Abgüssen. Man mengt den wasserfreien fein gepulverten Gyps rasch mit Wasser zu einem flüssigen Brei an, dabei sind zwar anfangs die Theilchen des wasserfreien Gyps mechanisch in Wasser aufgeschwemmt, sehr bald verbindet er sich aber mit einer bestimmten Menge Wasser. Indem so ein Theil des flüssigen Wassers verschwindet, die bisher unzusammenhängenden Theilchen sich zu kleinen Gypskrystallen an einander fügen, welche enggedrängt, gleichsam in einander verfilzt

erscheinen, verwandelt sich der angerührte Gypsbrei bald in eine feste Masse. Ein Gypsbrei füllt alle Räume einer Form, in die er gegossen wird, genau aus; bald gesteht aber der ganze Brei zu einer festen Masse, die man bald nachher als ein festes Stück Gyps aus der Form nehmen kann, und die dann alle Vertiefungen in der Form als Relief wiedergiebt. Auf dieselbe Art erhält man beim Ueberziehen einer Mauer aus unregelmäßigen Steinen mit einer Schicht von gebranntem Gyps, der mit Wasser zum Brei angerührt ist, eine ganz ebene Fläche, auf der sich, so lange der Brei noch nicht erstarrt ist, beliebige Formen abdrücken lassen. Man verwendet zu solchen Zwecken ungeheure Mengen von Gyps bei Bauten, um Mauern, Wände und Decken zu verzieren.

§ 559. Der zur Verwendung bei Bauten bestimmte Gyps wird in Haufen unter einem Dache gebrannt (Fig. 354). Zuerst wird mit größeren Gypsblöcken eine Reihe kleiner Gewölbe gebaut, worauf der zu brennende Gyps gebracht wird, jedoch die gröberen Stücke zu unterst. Unter den Gewölben brennt man Reiser oder Gestrüpp. Die Flamme zieht durch die ganze Masse hindurch. Man läßt die Verbrennung nur langsam vor sich gehen, damit die Temperatur in den untersten Lagen nicht zu hoch steigt. Denn, wie wir gesehen haben, gesteht der zu stark gebrannte Gyps beim Anmengen mit Wasser nicht mehr wieder zu einer festen Masse. Wenn der Gyps gar gebrannt ist, was sich am Ansehn der Masse leicht erkennen läßt, so sondert man die Stücke, welche zu wenig, und die, welche zu stark gebrannt sind, von denen, die gerade gar gebrannt sind. Letztere werden fein gestampft oder gemahlen, gesiebt und verpackt.

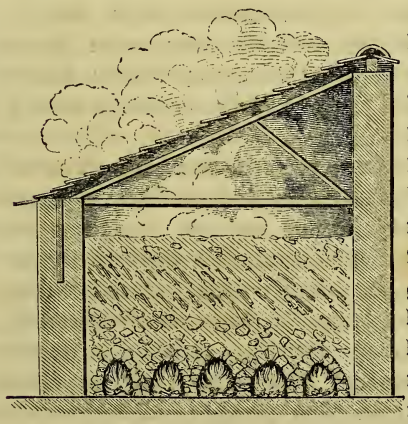


Fig. 354.

§ 560. Auch um Abdrücke von Gegenständen darzustellen, die man in zahlreichen Exemplaren vervielfältigen will, bedient man sich des Gypses; dabei dient ein vertiefter Abdruck als Form, um neue Abdrücke zu erhalten, die den ursprünglichen Gegenstand wiederum als Relief darstellen.

Um die Form zu einer Münze herzustellen umgiebt man nur die Münze mit einem Rande von Wachs oder Carton, bestreicht sie dann sehr schwach mit Oel, damit sich der Gyps hernach leicht ablösen läßt, worauf man mit einem Pinsel einen ziemlich dünnen Gypsbrei gut in alle Vertiefungen der Münze hineinbringt, so daß keine Luftblasen zwischen Gyps und Münze bleiben. Man gießt nun mit einem Löffel einen dickeren Gypsbrei nach, bis zur Höhe des Randes. Wenn die Masse erstarrt ist, so kehrt man das Ganze um; ein paar Schläge auf die Münze lassen sich dann den Gyps scharf und sauber von der Münze ablösen. Den so erhaltenen Hohlabdruck behandelt man als Form gerade so wie vorher die Münze: man versieht sie mit einem erhöhten Rande, bestreicht sie innen mit etwas Oel oder Seife, worauf sie beliebig oft ausgegossen wird.

Will man von einem runden oder von einem hoch erhabenen Gegenstande einen Abguß machen, so muß die Form natürlich aus mehreren Stücken bestehen, damit man den Abguß aus der Form nehmen kann. Wir wollen als Beispiel dieses Verfahrens annehmen, es solle ein Abguß von einer Hand gemacht werden, so wird die Hand zuerst mit wenig Oel etwas schlüpfrig gemacht, dann auf eine Serviette gelegt, und über dieselbe ein ziemlich starker Seidenfaden ausgespannt. Man trägt dann mit einem Pinsel einen Gypsbrei auf, der dünn genug ist, um leicht in die kleinsten Falten der Haut einzudringen. Bevor dieser gestehen kann, gießt man mit einem Löffel einen dickeren Gypsbrei auf, den man in alle Lücken gut eindringen läßt; man bringt allmählig mehr Gypsbrei hinzu, bis die Form überall eine Dicke von mehren Centimetern besitzt, und wartet nun einige Minuten, bis der Gyps anfängt zu erstarren; dann hebt man den seidenen Faden am einen Ende senkrecht in die Höhe und schneidet so die Form in zwei fast gleiche Theile. Man wartet noch einige Minuten, bis

der Gyps noch etwas fester geworden ist, worauf man die beiden Hälften der Form auseinander nimmt, um die Hand herausziehen zu können. Nach ihrer Wiedervereinigung bilden beide Theile eine Form, die mit Oel bestrichen und beliebig oft mit Gypsbrei ausgegossen wird.

Auf ähnliche Weise werden die Formen angefertigt, in denen man Statuen und andere Kunst- oder Schmuck-Gegenstände in Gyps abgießt, wobei freilich meistens die Form aus zahlreicheren Stücken zusammengesetzt werden muß.

Der Gyps, welcher zu Abgüssen feiner Gegenstände dienen soll, muß reiner sein, als der gemeine Gyps und dazu besonders sorgfältig gebrannt werden, ohne daß er mit dem Brennmaterial in Berührung kommt.

§ 561. Das zur Bekleidung von Mauern und Säulen, oder zur Nachahmung von allerlei Marmorsachen verwandte Stuck wird durch Anmengen von ausgelesenem Gyps mit Leimwasser erhalten. Der Gyps gesteht dann langsamer, als beim Anmengen mit reinem Wasser. Zu weißem Stuck muß man auch farblosen Leim anwenden, z. B. Fischleim; die Farben des Stucks erhält man durch Zusatz verschiedener Metalloxyde, Oxydhydrate oder Salze. Gebänderte oder marmorirte Stuckaturarbeiten erhält man durch zweckmäßige Mischung von Gypsbrei, der mit Leimwasser angemacht und mit verschiedenen Metalloxyden gefärbt ist. Bei geschickter Behandlung des Gemenges kann der Arbeiter beliebige Zeichnungen hervorbringen. Der so angerührte Brei wird nun schichtenweise auf die Gegenstände befestigt, die man bedecken will. Sobald die Masse hinreichend fest geworden ist, benetzt man ihre Oberfläche mit Wasser, reibt sie mit Bimstein ab, so daß sie ganz glatt und eben wird, worauf man sie mittelst eines Pinsels mit einer sehr dünnen Lage von Gypsbrei überzieht, der stärker geleimt ist, als die frühere Masse, und mit der Hand noch sehr gleichförmig geebnet wird. Ist die Fläche trocken, so wird sie mit Tripel und einem Ball von feinem Leinen polirt. Von Zeit zu Zeit wird die Oberfläche mit etwas Baumöl benetzt und das Poliren bis zur Herstellung einer vollkommenen Politur fortgesetzt.

§ 562. Seit einiger Zeit wendet man zum Abguß von Kunstsachen einen mit Alaun versetzten Gypsbrei an, der härter wird als der gewöhnliche, außerdem ein hübscheres Ansehen hat, weil er nicht so matt ist, sondern sogar etwas durchscheinend ist. Um diesen Alaungyps zu bereiten, brennt man den Gyps zuerst wie gewöhnlich; man wirft ihn dann sogleich in eine gesättigte Alaunlösung. Nach 6 Stunden zieht man ihn aus diesem Bade, läßt ihn an der Luft trocknen und brennt ihn nun zum zweiten Male, wobei er bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wird. Er wird nun gemahlen und wie anderer Gyps verwandt. Oft wird er, statt mit reinem Wasser, mit einer Alaunlösung angemacht. Der Alaungypsbrei erstarrt nicht so augenblicklich, wie der gewöhnliche Gyps, sondern ist oft noch nach mehreren Stunden weich. Durch diesen läßt sich der Stuck vortheilhaft ersetzen. Mit gleichen Theilen Sand gemengt giebt er eine äußerst harte Masse.

Kohlensaurer Kalk.

§ 563. Der kohlensaure Kalk ist eine von den Substanzen, die auf der Oberfläche unserer Erde am meisten verbreitet sind. Bisweilen findet er sich in isolirten gut ausgebildeten Krystallen, deren mannigfache Formen wir von zwei Grundformen ableiten, die nicht mit einander zu vereinigen sind, sondern zwei ganz verschiedenen Krystallsystemen angehören, also einen Dimorphismus des kohlensauren Kalks anzeigen. Dieser Fall von Dimorphismus war einer der zuerst beobachteten. Die gewöhnlichste Form des kohlensauren Kalks ist ein Rhomboeder, dessen Seitenkantenwinkel 105° messen; doch kommen auch äußerst zahlreiche davon abgeleitete Formen häufig vor. Alle diese Krystalle bieten drei gleich deutliche Blätterdurchgänge dar, die ein Rhomboeder von 105° liefern. Sehr große und völlig klare rhomboedrische Bruchstücke der Art liefert Island, den für die Optik so wichtigen Doppelspath. Die zweite von der ersten also ganz verschiedene Form des kohlensauren Kalks ist ein gerades rectanguläres Prisma, was dem vierten oder orthorhombischen Krystallsystem angehört. Die Mineralogen nennen den kohlensauren Kalk, der in dieser Form

oder der davon abgeleiteten krystallisirt: Arragonit. Krystalle beider Formen lassen sich auch künstlich erhalten. Versetzt man die Auflösung eines Kalksalzes in der Kälte mit einem kohlensauren Alkali, so wird kohlensaurer Kalk als ein voluminöser Niederschlag gefällt, der sich nach einiger Zeit in einen körnigen Niederschlag verwandelt, worin das Mikroskop deutlich kleine Rhomboeder erkennen läßt. Gießt man hingegen eine siedende Lösung eines Kalksalzes in eine heiße Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man sogleich ein dichtes Pulver, worin das Mikroskop kleine Arragonitkrystalle erkennen läßt. Wenn man kleine Arragonitkrystalle vorsichtig erhitzt, so sieht man, wie sie heftig zerspringen und zu Staub zerfallen. Ist dabei die Temperatur nicht bis zum Rothglühen gestiegen, so hat die Substanz keine Aenderung in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Gewichte erlitten. Das Zerfallen jenes Arragonits wurde nur durch eine Aenderung im Krystallsystem verursacht; die mikroskopische Untersuchung des Pulvers zeigt deutlich, daß es aus kleinen rhomboedrischen Krystallen besteht.

Das Kalkhydrat löst sich in beträchtlicher Menge in Zuckerwasser auf. Eine solche Lösung zieht an der Luft Kohlensäure an und der so gebildete kohlensaure Kalk setzt sich in vollkommen durchsichtigen rhomboedrischen Krystallen ab. Bei sehr niedriger Temperatur setzt sich kohlensaurer Kalk mit Krystallwasser ab; diese Krystalle verwandeln sich aber bei Temperaturen über 0° rasch in den gewöhnlichen kohlensauren Kalk.

§. 564. Der kohlensaure Kalk findet sich in sehr vielen Quellwassern, worin er durch Kohlensäure gelöst erhalten wird. Wenn solches Wasser an der Luft steht, so verliert es seine freie Kohlensäure und der kohlensaure Kalk scheidet sich dann aus der Lösung ab; er bildet so kalkige Incrustationen, die mit der Zeit beträchtlich anwachsen können. Erfolgt die Ausscheidung des kohlensauren Kalks aus sehr heißem Wasser, wie z. B. in Karlsbad, so ist der ausgeschiedene Kalk Arragonit, wie der Karlsbader Sprudelstein. Aus kaltem Wasser setzt sich der gewöhnliche kohlensaure Kalk ab; ein Beispiel von sehr reichlicher Abscheidung und rascher Incrustation liefert die Fontaine von Saint-Allyre bei

Clermont, welche die Gegenstände, die man ihrem niederfallenden Wasser einige Tage lang aussetzt, mit einer kalkigen Kruste überzieht. Auf dieselbe Weise entstehen die kalkigen Stalaktiten und Stalagmiten, die sogenannten Tropfsteine (Fig. 355) vieler Höhlen.

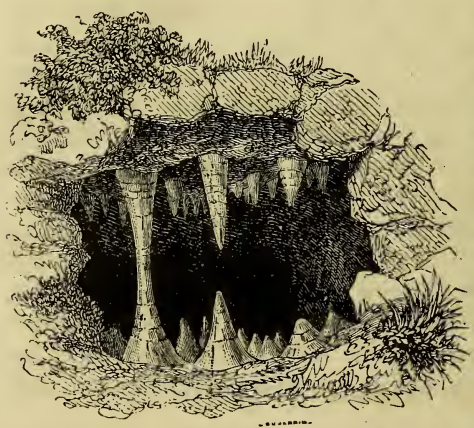


Fig 355.

Das von oben durch die Felsritzen herabsinkende Wasser fällt in Tropfen von der Wölbung der Höhle herab. Jeder Tropfen hängt eine Zeit lang dort, bevor er herabfällt; die Kohlensäure, die das Wasser bei seinem Durchsickern durch die Felsritzen absorbirt hatte und mittelst deren es auch kohlensauren Kalk auflöste, entweicht aus dem hängenden Tropfen und der kohlensaure Kalk scheidet sich ab. Wenn der Tropfen auf den Boden fällt, so setzt er dort wiederum kohlensauren Kalk ab; da sich nun diese Tropfen fast immer wieder auf derselben Stelle bilden, so muß sich eine von der oberen Wölbung herabhängende kalkige Incrustation, ein Stalaktik, bilden und stets weiter hinabwachsen. Gerade unter diesem herabhängenden Stalaktiten wird sich vom Boden aus allmählig ein ganz ähnlicher Stalagmit bilden; beide treffen endlich mit ihren Enden auf einander, verwachsen, und bilden endlich eine einzige Säule. Die krystallinische Struktur des kohlensauren Kalks in diesen Bildungen ist auf dem Bruche derselben leicht zu erkennen.

§ 565. Auch im Marmor ist der kohlensaure Kalk im krystallisirten Zustande vorhanden, die einzelnen Krystalle sind hier indessen sehr dicht gehäuft. Die verschiedenen Kalksteine, die sich in allen Flötzgebirgen finden und zwar häufig in mächtigen Schichten, bestehen aus kohlensaurem Kalk von sehr verschiedenem

Grade der Festigkeit. Der Kalkstein des Uebergangsgebirges ist, wie auch der des Secundär-Gebirges, sehr fest. Geringere Festigkeit zeigt dagegen meistens der Kalkstein des Tertiär-Gebirges. Die meisten Kalksteine sind reich an Abdrücken von Mollusken, ja einige erscheinen nur als ein Conglomerat von solchen Mollusken. Die Kreide ist eine aus kohlensaurem Kalk bestehende sehr lockere Gebirgsart des Tertiärgebirges.

Das Gehäuse der Mollusken, die Schalen der Vogeleier, die Panzer der Krebse bestehen fast gänzlich aus kohlensaurem Kalk; auch die Knochen der Wirbelthiere enthalten eine nicht unbedeutende Menge desselben.

§ 566. Beim Erhitzen verliert der kohlensaure Kalk unter dem gewöhnlichen Drucke einer Atmosphäre seine Kohlensäure, ehe er schmilzt. Erhitzt man ihn aber in einem luftdicht verschlossenen Flintenlaufe, so hindert der hohe Druck, welcher im Rohre wirkt, die Entwicklung der Kohlensäure und der kohlensaure Kalk schmilzt unzersetzt. Läßt man das Rohr langsam erkalten, so erstarrt die Masse krystallinisch und gleicht dann völlig dem Marmor. In reinem Wasser ist der kohlensaure Kalk nicht merklich löslich; in kohlensäurehaltigem Wasser löst er sich aber in merklicher Menge.

Salpetersaurer Kalk.

§ 567. Durch Auflösung des kohlensauren Kalks in Salpetersäure und Verdampfen der Lösung erhält man beim Erkalten der concentrirten Lösung den salpetersauren Kalk als eine krystallinische sehr zerfließliche Salzmasse.

Phosphorsaurer Kalk.

§ 568. 1. Dreibasisch phosphorsaurer Kalk. Versetzt man eine Lösung von Chlorcalcium mit Phosphorsäure und darauf mit Ammoniak im Ueberschusse, so entsteht ein voluminöser weißer Niederschlag, entsprechend der Formel: $3CaO + PO^5$. Die Knochenasche besteht zu $\frac{4}{5}$ aus diesem Salze und $\frac{1}{5}$ kohlensaurem

Kalk. Durch Fällung eines aufgelösten Kalksalzes mit einer Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natron,

$$(2\,NaO + HO) + PO^5 + 24\,HO,$$

erhält man einen weißen gelatinösen Niederschlag, dessen Formel ist: $(2\,CaO + HO) + PO^5 + 4\,HO$. Löst man diesen Niederschlag noch in der Flüssigkeit zur Hälfte in Salpetersäure auf, so verwandelt sich der rückständige amorphe Niederschlag nach einiger Zeit in farblose glänzende blättrige Krystalle von derselben Zusammensetzung. Digerirt man ihn aber, statt mit der Säure, mit Ammoniak, so geht er in die erste Verbindung, $3\,CaO + PO^5$, über.

Digerirt man die Knochenasche mit Schwefelsäure, so scheidet sich schwefelsaurer Kalk ab; die saure Lösung setzt nach gehörigem Eindampfen zarte Krystallblättchen ab, die man häufig doch uneigentlich sauren phosphorsauren Kalk nennt; ihre Formel ist: $(CaO + 2\,HO) + PO^5$. Dies Salz dient zur Darstellung des Phosphor (§ 207).

In der Natur findet sich eine wohl krystallisirte Verbindung von dreibasisch phosphorsaurem Kalk mit Chlorcalcium und Fluorcalcium, Apatit genannt, worin Chlor und Fluor sich einander in wechselnden Mengen vertreten, nach der Formel:

$$3\,(3\,CaO + PO^5) + Ca\left\{\begin{matrix}Cl\\F\end{matrix}\right.$$

2. Zweibasisch phosphorsauren Kalk erhält man durch Fällung eines Kalksalzes mit einer Lösung des zweibasisch phosphorsauren Natron, $2\,NaO + PO^5 + 10\,HO$, als einen weißen voluminösen Niederschlag, der sich aus einer Lösung in wässriger schwefliger Säure in Krystallen ausscheidet, die Krystallwasser enthalten: $2\,CaO + PO^5 + n\,HO$, und beim Uebergießen mit salpetersaurem Silberoxyd weißes zweibasisch phosphorsaures Silberoxyd im Niederschlage und salpetersauren Kalk in der Lösung geben.

3. Einbasisch phosphorsaurer Kalk wird erhalten durch Schmelzen des sogenannten sauren phosphorsauren Kalks

$$(CaO + 2\,HO) + PO^5$$

bei Rothglühhitze. Das vorher in Wasser lösliche Salz hinter-

läßt nach dem Glühen den einbasischen oder metaphosphorsauren Kalk, $CaO+PO^5$, als eine glasige in Wasser unlösliche Masse.

Chlorsaurer Kalk.

§ 569. Man erhält dies Salz in Lösung neben Chlorcalcium, wenn man Kalkmilch mit Chlorgas sättigt. Anfangs bildet sich Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalk; setzt man das Einleiten von Chlorgas dann aber noch länger fort, nachdem sich der Kalk vollständig in jene beiden Produkte verwandelt hat, so tritt eine neue Einwirkung ein und es entsteht chlorsaurer Kalk, vorzüglich wenn man dabei vorsichtig erwärmt. Diese Lösung kann zur Bereitung des chlorsauren Kali dienen, indem man ihr Chlorkalium zusetzt, wodurch dann in Folge wechselseitiger Zersetzung chlorsaures Kali abgeschieden wird.

Unterchlorigsaurer Kalk.

§. 570. Dies Salz ist in Folge seiner ausgedehnten Anwendung zum Bleichen von großer Wichtigkeit geworden. In ganz reinem Zustande erhält man es durch theilweise Sättigung von Kalkmilch mit einer Auflösung von chloriger Säure; der Kalk muß dabei aber stets überschüssig bleiben, weil sich der unterchlorigsaure Kalk bei Anwesenheit von freier chloriger Säure sogleich in chlorsauren Kalk und in Chlorcalcium zersetzt:

$$3(CaO+ClO)=(CaO+ClO^5)+2CaCl.$$

Die Auflösung des unterchlorigsauren Kalks bläut im ersten Augenblicke rothes Lakmuspapier, doch kurz darauf wird dies entfärbt.

Auf den gebrannten Kalk wirkt das Chlor bei gewöhnlichen Temperaturen gar nicht ein; läßt man aber Chlorgas langsam auf Kalkhydrat einwirken, so bildet sich unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium:

$$2CaO+2Cl=(CaO+ClO)+CaCl.$$

Sobald alles Kalkhydrat in dieser Weise verwandelt ist, bewirkt eine fortgesetzte Behandlung der Produkte mit Chlorgas oft eine heftige weitere Einwirkung, indem aus dem unterchlorigsauren Kalk chlorsaurer Kalk und Chlorcalcium gebildet wird, zumal wenn die Masse erwärmt war.

§ 571. Der Chlorkalk des Handels ist ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk mit Chlorcalcium und Kalkhydrat, was man durch unvollkommenes Sättigen von gelöschtem Kalk mit Chlorgas erhält. Es wird zum Bleichen in sehr bedeutenden Mengen fabricirt.

Chlorgas wird aus einer schwach erwärmten Mischung von Kochsalz, Braunstein und etwas verdünnter Schwefelsäure entwickelt. Dazu dient ein Apparat, der aus einem inneren bleiernen Kübel abcd (Fig. 356) und einem äußeren aus Eisenblech besteht. Man läßt in den Zwischenraum zwischen den inneren und äußeren Kübel Wasserdampf einströmen, so daß sich die Temperatur auf etwa 60° hält. Der Dampf strömt durch die Oeffnung bei o ein. Die Oeffnung s dient dazu, die Rückstände von der Chlorentwickelung abzulassen. Das Ganze wird von einem Dome mit mehreren Oeffnungen bedeckt: eine Oeffnung bei e dient zum Hineinbringen der Stoffe; eine andere bei f zur Ableitung des Gases, in die dritte ist ein Sicherheitsrohr festgelöthet, was sich oben wie ein Trichter erweitert, um der Mischung die Säure in mehreren Malen zuzusetzen; endlich geht durch die Oeffnung h ein mit Blei überzogener Eisenstab, zum Umrühren des Gemisches. Die Oeffnungen werden durch Bleirinnen geschlossen, in die man, um einen luftdichten Verschluß zu erlangen, concentrirte Schwefelsäure gießt. Diese Einrichtung wird die Ansicht von Fig. 356 leicht anschaulich machen.

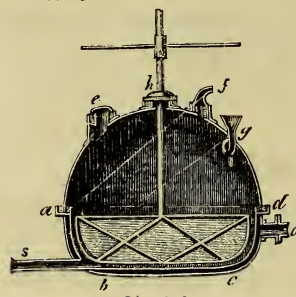


Fig. 356.

Das Chlorgas wird in gemauerte Kammern geleitet, in denen zahlreiche hölzerne Tischchen mit einer etwa 2 Centimeter hohen

Schicht von Kalkhydrat bedeckt sind. Bisweilen baut man auch die Kammern sehr niedrig und bringt auf deren Boden eine etwa 5—6 Centimeter hohe Schicht von Kalkhydrat, die dann aber fortwährend mittelst Harken umgerührt wird, um ihre Oberfläche stets zu erneueren. Wenn der Kalk hinreichend Chlor absorbirt hat, so zieht man ihn heraus und verpackt ihn in Fässer.

Durch Wasser wird aus dem Chlorkalk unter Rücklassung des Kalkhydrats unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium ausgezogen.

Oft bereitet man den Chlorkalk an den Orten, wo er gerade in Lösung angewandt werden soll. In diesem Falle leitet man das Chlorgas nur in cylindrische Behälter, die zur Hälfte mit Kalkmilch gefüllt sind, und mittelst Rührstäben beständig gerührt werden.

Der unterchlorigsaure Kalk wird durch Säuren, selbst durch die schwächsten, wie Kohlensäure, zersetzt; daher entwickelt dies Salz, indem die Kohlensäure der Luft aus ihm unterchlorige Säure austreibt, fortwährend den Geruch nach dieser Säure.

Die Auflösung des Chlors in Wasser wirkt, wie wir dies schon in vielen Fällen gesehen haben, auf alle Körper, die einer höheren Oxydation fähig sind, wie ein Oxydationsmittel. In Folge dieser Wirkungsweise zerstört auch die wäßrige Chlorlösung gefärbte organische Stoffe, in ähnlicher Art, wie das Wasserstoffbioxyd. Das Chlor zersetzt dabei Wasser, verbindet sich mit dessen Wasserstoff, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers im Ausscheidungszustande an die organische Substanz tritt, die sich dann in Folge der Oxydation sehr oft in einen neuen farblosen Körper verwandelt. Das Endprodukt solcher Oxydationen sind meistens Säuren, die man mittelst alkalischer Lösungen leicht ausziehen kann. Die gefärbten organischen Substanzen, die durch irgend eine besondere Verwandtschaft auf Stoffe fixirt und in diesem Zustande in Wasser und alkalischen Laugen unlöslich waren, verwandeln sich durch Oxydation in andere Substanzen, die mit sauren Eigenschaften begabt sind und sich durch alkalische Laugen leicht fortnehmen lassen. Es ist nun leicht einzusehen, daß 1 Aeq. unterchlorig-

saurer Kalk bei Anwesenheit einer Säure, oder einfacher: daß 1 Aeq. unterchlorige Säure die nämliche oxydirende und entfärbende Wirkung üben muß, wie 2 Aeq. Sauerstoff im Ausscheidungszustande, oder wie 2 Aeq. Chlor in Wasser gelöst; denn 1 Aeq. unterchlorige Säure zersetzt sich im freien Zustande sehr leicht in 1 Aeq. Chlor und in 1 Aeq. Sauerstoff. Nun müssen aber 2 Aeq. Chlor auf 2 Aeq. Kalkhydrat wirken, um (neben 1 Aeq. Chlorcalcium) 1 Aeq. unterchlorigsauren Kalk zu erhalten; die wässrige Lösung des Chlorkalks muß also dieselbe Bleichkraft besitzen, wie das zu seiner Bereitung angewandte Chlorgas.

Will man einen Stoff bleichen, so wird er zuerst in sehr schwacher Chlorwasserstoffsäure getränkt und dann in ein Chlorkalkbad gebracht; zuletzt wird er mit einer alkalischen Lauge ausgezogen.

Der Chlorkalk wird auch zur Zerstörung von Miasmen und widrigen Gerüchen angewandt; was sich darauf gründet, daß die Kohlensäure der Luft aus dem Chlorkalk ganz allmählig die unterchlorige Säure entwickelt, die, wie das Chlor, jene Miasmen und die riechenden Stoffe zerstört. Die beste Art der Anwendung des Chlorkalks zu diesem Zwecke besteht darin, daß man ein leinenes Tuch in einer concentrirten Chlorkalklösung tränkt und dieses an dem Orte aufhängt, wo man die Luft reinigen will.

§ 572. Der in Fabriken bereitete Chlorkalk zeigt natürlich eine sehr wechselnde Zusammensetzung und demzufolge ein sehr verschiedenes Bleichvermögen. Dies letztere ist es aber allein, was den Handelswerth des Chlorkalks bestimmt, also auch für den Käufer von größter Wichtigkeit ist. Diese Bleichkraft leicht und genau zu bestimmen ist der Gegenstand der Chlorometrie, deren Verfahren wir nun etwas näher beschreiben wollen.

Um verschiedene Chlorkalksorten des Handels nach ihrer Bleichkraft mit einander zu vergleichen, untersucht man, wieviel von den einzelnen Sorten erfordert wird, um ein gewisses Volum einer Lösung von bekanntem Gehalte an einem organischen Farbestoff zu entfärben. Natürlich steht der Werth der einzelnen Sorten im umgekehrten Verhältnisse zu der dort erforderten Menge von Chlorkalk.

Der hiezu benutzte Farbestoff ist der Indigo; dieser wird hiezu in rauchender Nordhäuser Schwefelsäure gelöst, und die Lösung mit Wasser verdünnt. Man erhält so eine dunkelblaue Lösung, die den Punkt der Entfärbung durch das Chlor sehr scharf anzeigt, indem sie dabei aus dem Dunkelblauen plötzlich ins Gelbe übergeht. Die Lösung wird soweit mit Wasser verdünnt, daß 1 Liter derselben genau von 1 Liter trocknem Chlorgas, bei 0° und unter einem Drucke von 760 Millim., entfärbt wird.

Um dahin zu gelangen, muß man sich zuerst eine Normal-Chlorlösung bereiten, mit der man darauf die Indigolösung titriren kann. Diese Normal-Chlorlösung kann man zwar auf verschiedene Art erhalten, wir wollen indessen nur die einfachste Art beschreiben. Man füllt eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel mit trocknem Chlorgas (S. 303 Fig. 213), und verschließt sie; zugleich notirt man Temperatur und Barometerhöhe. Man senkt die verschlossene Flasche nun umgekehrt in eine schwache Kalilösung (Fig. 357), lüftet unter der Flüssigkeit den Stöpsel möglichst wenig, so daß nur ganz wenig Lauge in die Flasche dringt, worauf man sie gleich wieder verschließt. Ohne nun die Flasche aus der Flüssigkeit zu nehmen, schüttelt man sie etwas, wodurch in Folge der Absorption des Chlors ein luftleerer Raum entsteht. Man lüftet den Stöpsel nochmals möglichst wenig, um wiederum Flüssigkeit eintreten zu lassen und setzt dies Verfahren fort, bis alles Chlor vollständig absorbirt ist. War die Flasche anfangs mit reinem Chlorgas gefüllt, so muß sie sich jetzt vollkommen mit der Kalilösung anfüllen. War aber dem Chlorgas Luft beigemengt, so wird diese nach der Absorption der Luft zurückbleiben. Jedenfalls giebt das Flüssigkeitsvolum, was in die Flasche eingetreten ist, genau das Volum des absorbirten Chlorgases an. Befand sich nun das Chlorgas, als die Flasche verschlossen wurde, unter den normalen Verhältnissen von Temperatur und Druck, — 0° und 760 Mill., —

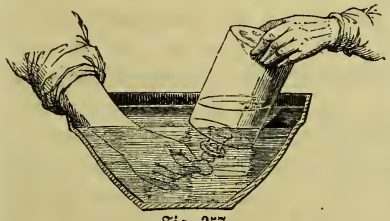


Fig. 357.

so würde die Kalilösung in der Flasche ihr gleiches Volum Chlorgas bei normalen Bedingungen enthalten, und wir würden ihr den Gehalt 100 zutheilen. War die beim Schluß der Flasche notirte Temperatur aber t und der barometrische Druck H, so enthält die Kalilösung ein Volum von Chlor, was einem Volum $\frac{1}{1+0{,}00367.\,t.}\cdot\frac{H}{760}$. von Chlor unter den Normalbedingungen entspricht; statt 100 kommt dann der Lösung der Gehalt 100. $\frac{1}{1+0{,}00367.\,t.}\cdot\frac{H}{760}$ zu.

Die Indigolösung ist nun soweit zu verdünnen, daß 50 Cubikcentimeter derselben genau von 50. $\frac{1}{1+0{,}00367.\,t.}\cdot\frac{H}{760}$. der entfärbenden Normal-Kalilösung gebleicht werden. Um ein langes Probiren zu vermeiden, probirt man die Indigolösung einmal vorläufig. Mittelst einer Pipette, an der durch einen Strich γ bezeichnet ist, wie weit sie von 50 Cubikcentim. erfüllt wird (Fig. 358), nimmt man 50 Cubikcent. Indigolösung und bringt sie in ein farbloses Glas auf einen Bogen weißes Papier. Die Bürette (Fig. 359) wird nun bis zum Nullpunkte mit der Normal-Bleichflüssigkeit gefüllt, und von letzterer zur Indigolösung zugesetzt, bis dieselbe gerade entfärbt wird. Wenn n die Zahl der hiezu verbrauchten Abtheilungen der Bürette ist, so wird dies n/2 Cubikcentimeter bedeuten, weil unsere Bürette nach halben Cubikcentimetern eingetheilt ist. Der Gehalt der Indigolösung ist demnach n. $\frac{1}{1+0{,}00367.\,t.}\cdot\frac{H}{760}$. Man wird sie also so weit verdünnen müssen, daß ihr Gehalt = 100 wird. Wenn z. B. der vorige Ausdruck in Zahlen ausgerechnet 175 gäbe, so müßte man zu 100 Th. Indigolösung soviel Wasser zu setzen, daß das Ganze 175 Volum gäbe, um eine Normallösung von Indigo zu erhalten, deren Gehalt 100 ist. Es ist indessen sehr zweckmäßig diesen Gehalt durch einen neuen Versuch zu controlliren und nöthigenfalls zu berichtigen. Die gefärbte Normalflüssigkeit muß in einer wohl verschlossenen Flasche aufbewahrt werden.

Fig. 385.

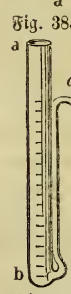


Fig 359.

Um nun Chlorkalk zu probiren, nimmt man aus verschiedenen Stellen des Fasses kleine Stücke, um eine Probe zu erhalten, die man als der mittleren Güte der Masse entsprechend betrachten

Fig. 360.

kann. Man zerreibt 10 Gr. Probe in einem Mörser von Glas oder Porcellan zuerst mit wenig, dann mit mehr Wasser, gießt die Lösung ab auf ein Filter, welches auf ein Literglas A (Fig. 360) gestellt ist. Man gießt mehrmals frisches Wasser in den Mörser, von da auf's Filter, bis die filtrirte Lösung in A ein Liter beträgt, was durch den Strich bei α angezeigt wird. Durch Umrühren mit einem Glasstabe wird dann alles genau gemischt. Die Filtration läßt sich durch sorgfältiges Decantiren umgehen.

Mit dieser klaren Lösung wird nun die Bürette bis zum Nullpunkte gefüllt; in die Pipette D nimmt man dagegen 50 C. C. Normallösung von Indigo und bringt diese in das Glas B (Fig. 361), welches auf einen Bogen weißes Papier gestellt wird. Indem man nun dies Gefäß mit der linken Hand umschüttelt, gießt man vorsichtig die Bleichflüssigkeit hinzu. Wenn man sich dem Punkte der Entfärbung nähert, so setzt man die Bleichflüssigkeit nur noch tropfenweise hinzu. Wäre die Entfärbung nach dem Zusatz von 115 Abtheilungen der Bürette erfolgt so wird der Gehalt der Lösung $^{100}/_{115} = 86°,9$ sein.

Fig. 361.

Ließe sich diese Probe umgekehrt anstellen, könnte man nämlich mit der Bürette die Normallösung von Indigo in 50 C. C. der Bleichflüssigkeit eintragen, bis diese letztere geblänt würde, so ließe sich der Gehalt des Chlorkalks direkt ablesen an der Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter von Indigolösung. Dies ist aber nicht zulässig, weil die Indigolösung sehr viel freie Säure enthält, so daß auf den ersten Zusatz von Indigolösung mehr Chlor in Freiheit gesetzt wird, als zur Entfärbung des anwesenden Indigo nöthig ist. Man ist dadurch einem Verluste von Chlor ausgesetzt. Trägt man aber die Chlorkalklösung in die Indigolösung, so befindet sich das frei werdende Chlor stets mit überschüssigem Indigo in Berührung, so daß nichts davon wirkungslos entweichen kann.

§ 573. Die leichte Zersetzbarkeit der Indigolösung bei ihrer Aufbewahrung, die bei Anwendung einer etwas alten Lösung zu

bedeutenden Fehlern Anlaß geben kann, hat indessen das obige Verfahren verdrängt.

Statt der blauen Normallösung bedient man sich jetzt einer Lösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure, deren Gehalt an arseniger Säure genau bekannt ist. Das bei Zusatz der Chlorkalklösung frei werdende Chlor verwandelt die arsenige Säure in Arsenikſäure. Der Zeitpunkt, wo diese Verwandlung vollständig erfolgt ist, läßt sich aber leicht erkennen; denn die Erfahrung hat gezeigt, daß eine Lösung von arseniger Säure, die durch ein paar Tropfen Indigotinktur gebläut ist, nicht eher von Chlor entfärbt wird, als bis alle arsenige Säure in Arsenikſäure verwandelt ist.

Zur Bereitung einer Normallösung von arseniger Säure, wägt man 4,439 Gr. reine arsenige Säure ab und löst sie in Chlorwasserstoffsäure auf, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt, die Lösung wird dann noch mit soviel Wasser verdünnt ist, daß ihr Gesammtvolum 1 Liter beträgt. Falls man in Betreff der Reinheit der arsenigen Säure Zweifel hegte, so müßte man die Lösung mittelst der oben beschriebenen Normal-Chorlösung controlliren.

Das Ergebniß der ersten Probe betrachtet man hier zweckmäßig nur als eine Annäherung. Man setzt bei der zweiten Probe den 50 C. C. der Lösung von arseniger Säure gleich auf einmal ein Volum von Chlorkalklösung zu, welches nur wenig kleiner ist, als das was man im ersten Versuche verbrauchte, um den Indigo zu entfärben. Dann erst setzt man ein paar Tropfen Indigolösung hinzu, um die Flüssigkeit zu färben, und fügt nun tropfenweise aus der Bürette Chlorkalklösung zu, bis der Punkt der Entfärbung eintritt.

Fig. 362.

Da das Aufsaugen der Arseniklösung in die Pipette D mittelst des Mundes etwas gefährlich ist, so füllt man sie lieber durch Eintauchen, wie es Fig. 362 zeigt.

Verbindungen des Calcium mit Schwefel.

§ 574. Calcium und Schwefel verbinden sich mit einander in verschiedenen Verhältnissen. Das Calcium-Monosulfuret, CaS,

erhält man durch Glühen des schwefelsauren Kalks mit Kohle, als eine weiße, in Wasser fast unlösliche Masse. Durch Sieden von Kalkmilch mit Schwefel erhält man neben unterschwefligsaurem Kalk höhere Schwefelungsstufen des Calcium in Lösung. Durch langes Kochen und bei Anwesenheit eines großen Ueberschusses von Schwefel erhält man Pentasulfuret, CaS^5, in Lösung, was sich beim Erkalten der Lösung nicht absetzt. Läßt man das Ganze aber nicht so lange sieden und filtrirt kochend, so scheiden sich aus der gelben Lösung beim Erkalten orangegelbe Krystalle von Calcium-Bisulfuret CaS^2 ab; wovon kaltes Wasser kaum $\frac{1}{400}$ seines Gewichtes auflöst.

Verbindung des Calcium mit Chlor.

§ 575. Man kennt nur die eine Verbindung des Calcium mit Chlor, die man leicht durch Auflösen von Kalkhydrat oder kohlensaurem Kalk in Chlorwasserstoffsäure erhält. Bei der Bereitung des Ammoniaks wird das Chlorcalcium in großer Menge als Nebenprodukt gewonnen. Wie wir oben (§. 123) gesehen haben, wird das Ammoniak durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Kalk in großen gußeisernen Cylindern dargestellt. Der Rückstand besteht bei dieser Arbeit aus Chlorcalcium mit etwas Kalk gemengt, der im Ueberschuß vorhanden war. Kaltes Wasser löst daraus das Chlorcalcium auf; aus der stark concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten große wasserhaltige Krystalle von Chlorcalcium, $CaCl+6HO$, ab. Diese Krystalle sind an der Luft sehr zerfließlich. Beim Lösen in Wasser bindet es viel Wärme, die dadurch entstehende Kälte wird aber noch viel bedeutender, wenn man das zerriebene krystallisirte Salz mit gestoßenem Eis mengt. Die Temperatur sinkt dabei auf $-45°$. Beim Erwärmen schmelzen jene Krystalle leicht in ihrem Krystallwasser; bei 200° entweichen 4 Aeq. Wasser, und es bleibt eine poröse äußerst hygroskopische Masse zurück, die sich zum Trocknen von Gasen ganz vorzüglich eignet. Bei stärkerem Erhitzen entweicht dann auch das übrige Wasser; beim Rothglühen schmilzt das wasserfreie Salz. Es wird in dünne Platten ausgegossen, die noch warm rasch in

grobe Stücke zerstoßen und in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Man bedient sich dieser Substanz sehr häufig um Gase oder auch um flüssige organische Verbindungen von Wasser zu befreien.

Das wasserfreie Chlorcalcium löst sich in Wasser unter Wärme-Entwickelung auf; es ist also die Wärmemenge, welche durch die Aufnahme des Krystallwassers vom wasserfreien Salze entwickelt wird, größer als die, welche bei der Auflösung des krystallisirten Salzes in Wasser gebunden wird. In Wasser, wie auch in absolutem Weingeist, ist das Chlorcalcium in großer Menge löslich. Die heiß gesättigte weingeistige Lösung liefert beim Erkalten Krystalle, die eine Verbindung von Chlorcalcium mit Alkohol darstellen, welche man ein Alkoholat von Chlorcalcium genannt hat.

Kalkhydrat löst sich in einer concentrirten siedenden Chlorcalciumlösung in beträchtlicher Menge auf; beim Erkalten krystallisirt dann eine Verbindung von Kalk, Wasser und Chlorcalcium: $Ca\,Cl + 3\,Ca\,O + 15\,HO$.

Verbindung des Calcium mit Fluor.

§ 576. Das Fluorcalcium findet sich in der Natur sowohl in dichten Massen, als auch in wohl ausgebildeten Krystallen, bekannt unter dem Namen Flußspath. Die Krystalle gehören dem regulären Systeme an; sie sind meistens Würfel, seltener Oktaeder, öfterer Combinationen von Beiden. Im reinem Zustande ist das Fluorcalcium farblos. Es ist in Wasser fast unlöslich. Erhitzt man gepulverten Flußspath in einem eisernen Löffel, so zeigt er ein sehr schönes Phosphoresciren, lange vor dem Glühen entwickelt er dann nämlich ein bald violettes, bald grünes Licht, je nach den verschiedenen Flußspathsorten. Der Flußspath dient zur Bereitung der Fluorwasserstoffsäure (§ 204.)

Unterscheidende Merkmale der Kalksalze.

§ 577. Die in Wasser gelösten Kalksalze werden durch reines Ammoniak nicht gefällt, wodurch sie sich von den Salzen der

Erdmetalle und denen der eigentlichen Metalle (§ 276.) unterscheiden.

Von den Salzen der Alkalien lassen sie sich leicht dadurch unterscheiden, daß sie durch kohlensaure Alkalien gefällt werden.

Verdünnt man eine Kalklösung stark, so wird sie durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze nicht mehr gefällt, während Lösungen von Strontian- oder Baryt-Salzen in diesem Falle noch gefällt werden. War die Lösung des Kalksalzes concentrirter, so bildet sich ein Niederschlag von wasserhaltigem schwefelsaurem Kalk, der sich nach einiger Zeit zu kleinen Krystallspießen verdichtet, die man leicht mit der Lupe erkennen kann.

Die Kalksalze geben mit Oxalsäure und mit oxalsauren Salzen einen körnig krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, der in Wasser fast unlöslich ist, auch von Essigsäure und Oxalsäure kaum etwas gelöst wird, doch leicht von Salzsäure und Salpetersäure. Diese Unlöslichkeit des oxalsauren Kalks benutzt man auch zur quantitativen Bestimmung des Kalks.

Magnesium.

Aequivalent: Mg = 158,0.

§ 578. Man erhält dies Metall durch Zersetzung des wasserfreien Chlormagnesium mittelst Kalium oder Natrium. Man bringt auf den Boden eines Platintiegels ein paar Kugeln von Kalium oder Natrium, und auf dieses das Chlormagnesium in Stücken. Der Deckel wird nun auf den Tiegel durch Umwickeln mit Eisendraht befestigt, worauf dann das Ganze über einer Weingeistlampe erhitzt wird; beim Rothglühen erfolgt dann eine so heftige Zersetzung, daß ein lose aufliegender Deckel fortgeschleudert werden würde. Während sich das Kalium dabei mit dem Chlor verbindet, wird das Magnesium ausgeschieden. Die Masse im Tiegel wird nach dem Erkalten mit möglichst kaltem Wasser behandelt, wodurch Chlorkalium nebst dem noch unzersetzten Chlor-

magnesium ausgezogen wird; während das Magnesium in Metallkugeln zurückbleibt.

Das Magnesium besitzt eine gewisse Dehnbarkeit, in Farbe und Glanz gleicht es dem Silber. An der Luft verändert es sich weniger als die bisherigen Metalle; Wasser wird, wenn es sehr kalt ist nicht wesentlich davon zersetzt. Sobald aber die Temperatur des Wassers über 30° steigt, beginnt die Zersetzung des Wassers, die bei 100° sehr heftig vor sich geht. Wird das Metall an der Luft zum Rothglühen erhitzt, so entzündet es sich. Auch im Chlorgase erhitzt sich das Magnesium zum Glühen, indem es zu Chlormagnesium verbrennt.

Verbindung des Magnesium mit Sauerstoff.

§ 579. Wir kennen nur ein Oxyd des Magnesium, die Magnesia oder Talkerde, MgO. Man erhält die Magnesia durch Glühen der durch ihre medicinische Anwendung bekannten weißen Magnesia, einer Verbindung von kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat. Die so bereitete Magnesia ist ein weißes, äußerst lockeres Pulver, in unsern Oefen ganz unschmelzbar. Will man dieselbe in dichterem Zustande haben, so stellt man sie durch Zersetzung der salpetersauren Magnesia bei Glühhitze dar. Die Magnesia löst sich nur in etwa 5000 Th. Wasser auf; trotz dieser unbedeutenden Löslichkeit bläut sie rothe Lakmustinktur. Sie ist eine starke Basis, welche Säuren sehr gut sättigt. Durch Kalk wird sie aus ihren Salzlösungen gefällt, was hauptsächlich dadurch veranlaßt wird, daß die Magnesia noch weniger in Wasser löslich ist, als der Kalk.

Die wasserfreie Magnesia erhitzt sich mit Wasser nicht merklich; da nämlich die Verbindung nur langsam vor sich geht, so ist die Wärme-Entwickelung schwer wahrzunehmen. Es bildet sich in diesem Falle ein Magnesia-Monohydrat MgO + HO, was beim Erwärmen sein Wasser leicht wieder verliert. Jenes Hydrat der Magnesia wird auch aus ihren Salzlösungen durch Kali gefällt.

Die reine Magnesia oder, noch besser, das Magnesiahydrat dienen als sehr wirksame Gegenmittel bei Vergiftungen mit arseni-

ger Säure. Diese letztere verbindet sich mit der Magnesia zu einem in Wasser unlöslichen Salze, was dann keine giftige Wirkung mehr besitzt. Wenn man die reine Magnesia hiezu anwenden will, so darf sie nicht zu stark geglüht sein; kohlensaure Magnesia wird hier auch nicht zweckmäßig angewandt.

§ 580. Die Zusammensetzung der Magnesia läßt sich aus der Synthese der schwefelsauren Magnesia bestimmen, indem man ähnlich wie beim Kalk (§ 552), die Menge der schwefelsauren Magnesia bestimmt, welche man aus einer gewissen Menge von Magnesia erhält. Man kann ihre Zusammensetzung aber auch aus der Analyse der schwefelsauren Magnesia ableiten, indem man die Menge des schwefelsauren Baryts bestimmt, die ein bekanntes Gewicht von schwefelsaurer Magnesia bei der Fällung mit Chlorbaryum liefert.

Salze der Magnesia.

Schwefelsaure Magnesia.

§ 581. Die schwefelsaure Magnesia bildet in mehreren Mineralwässern einen wesentlichen Bestandtheil, vorzüglich in denen von Epsham (Epsom) in England, Saidschütz, Seydlitz und Püllna in Böhmen; dem Gehalte an diesem Salze verdanken diese Wasser ihre medicinische Anwendung. Der Ursprung dieses Salzes im Wasser ist von der Zersetzung einer Gypslösung mit dem magnesiareichen Kalksteine, der als Gebirgsart ansteht, abzuleiten. Die Gypslösung wird bei längerer Berührung mit jenem Gesteine zersetzt; unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk löst sich schwefelsaure Magnesia auf. Durch Verdunstung in flachen Becken wird aus solchem Wasser die schwefelsaure Magnesia krystallisirt erhalten.

Daß die obige Zersetzung einer Gypslösung durch kohlensaure Magnesia wirklich statt finden kann, zeigt auch folgender Versuch: Man läßt eine gesättigte Gypslösung langsam und wiederholt durch eine hohe Schicht von magnesiahaltigem Kalkstein durchsickern, bis das Wasser nur noch schwefelsaure Magnesia enthält.

Die Zersetzung läßt sich aber auch umkehren: wenn man nämlich in einem starken, an beiden Enden geschlossenen Glasrohre eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia mit kohlensaurem Kalk auf 200° erhitzt, so bildet sich schwefelsaurer Kalk und kohlensaure Magnesia. Diese Zersetzung ist für die Geologie von Wichtigkeit, indem sich durch sie die Bildung der natürlichen Massen von Magnesia-Kalkstein erklären läßt: man nimmt an, daß die kohlensaure Magnesia durch die Einwirkung des kohlensauren Kalks auf die schwefelsaure Magnesia entstand, welche in heißem Wasser gelöst war, wovon die Erdoberfläche bedeckt wurde; bei beträchtlicher Tiefe des Wassers konnten die untersten Schichten desselben eine sehr hohe Temperatur besitzen.

Auch durch Behandlung der natürlichen kohlensauren Magnesia oder eines magnesiareichen Kalksteins z. B. des Dolomits mit Schwefelsäure läßt sich schwefelsaure Magnesia gewinnen; der dabei gleichzeitig entstandene schwefelsaure Kalk kann in Folge seiner Schwerlöslichkeit leicht abgeschieden werden.

Wie wir oben (§ 498 und 501) sahen, enthalten auch die Mutterlaugen des Seewassers und mancher Soolen bedeutende Mengen von diesem Salze; sie können leicht und billig alle medicinisch verbrauchte schwefelsaure Magnesia liefern.

§ 582. Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen verlängerten Prismen des orthorhombischen Krystallsystems; ihre Formel ist: $MgO + SO^3 + 7HO$. Die bei höherer Temperatur gebildeten Krystalle enthalten nur 6 Aeq. Wasser. Läßt man das Salz aber bei mehreren Graden unter 0 krystallisiren, so erhält man es in großen Krystallen, deren Formel ist: $MgO + SO^3 + 12HO$. Beim Erhitzen bis auf 240° verlieren die Krystalle das Wasser bis auf 1 Aeq., was bei wenig höherer Temperatur dann auch entweicht. Das wasserfreie Salz schmilzt beim Rothglühen.

Wasser löst bei 0° etwa 26 Th. Salz auf. Die Löslichkeitstafel (§ 367) enthält auch die Curve für die schwefelsaure Magnesia von 0° bis 100°.

Mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak bildet die schwefelsaure Magnesia leicht krystallisirende Doppelsalze:

$(MgO + SO^3) + (KO + SO^3) + 6HO$ und
$(MgO + SO^3) + (NH^4O + SO^3) + 6HO.$

Beide Salze sind isomorph. Das Kali-Magnesiasalz wird aus den Seesalzmutterlaugen in beträchtlicher Menge gewonnen.

Salpetersaure Magnesia.

§ 583. Sie wird beim Verdampfen einer Lösung von Magnesia in Salpetersäure als eine zerfließliche Salzmasse erhalten. Sie hinterläßt beim Glühen reine Magnesia.

Kohlensaure Magnesia.

§ 584. Die reine kohlensaure Magnesia findet sich als Mineral, Magnesit, meistens in erdigen dichten Massen, bisweilen auch krystallisirt in Rhomboëdern, isomorph mit dem kohlensauren Kalk (§ 40). Viel häufiger und massenhafter findet sie sich in Verbindung mit kohlensaurem Kalk, als Dolomit, der zumal in den Alpen mächtige Gebirgsmassen bildet.

Kohlensaures Kali oder Natron fällen aus den wäßrigen Lösungen der Magnesiasalze einen gelatinösen Niederschlag, der eine Verbindung von Magnesiahydrat mit kohlensaurer Magnesia darstellt; das Verhältniß zwischen diesen beiden näheren Bestandtheilen des Niederschlags schwankt aber, je nach der Menge des zugesetzten Alkali, nach der Concentration der Lösungen und nach der Temperatur. Eine solche Verbindung ist auch die medicinisch angewandte kohlensaure oder weiße Magnesia. Um dieselbe möglichst locker zu erhalten, mischt man verdünnte und heiße Lösungen von kohlensaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia. Die gefällte Flüssigkeit wird dann in Körben filtrirt, die inwendig mit Leinen überzogen sind. Der wohl ausgewaschene und getrocknete Niederschlag bildet dann sehr leichte Würfel.

In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich die kohlensaure Magnesia in beträchtlicher Menge auf. An freier Luft verliert diese Lösung ihre freie Kohlensäure und es krystallisirt dabei kohlensaure Magnesia mit Krystallwasser: $MgO + CO^2 + 3HO.$

Phosphorsaure Magnesia.

§ 585. Eine neutrale dreibasisch-phosphorsaure Magnesia erhält man in kleinen Krystallen durch langsames Verdunsten einer mit kohlensaurer Magnesia gesättigten Lösung von gewöhnlicher Phosphorsäure: $(2MgO+HO)+PO^5+14HO$. Dies Salz ist in Wasser schwer löslich. Die phosphorsaure Magnesia bildet mit phosphorsaurem Ammoniak ein sehr schwer lösliches Doppelsalz, dessen Formel ist:

$$[(2NH^4O+HO)+PO^5]+[(2MgO+HO)+PO^5]+6HO.$$

Wenn die Auflösung der schwefelsauren Magnesia vorher mit Salmiak versetzt wird, so bewirkt Ammoniak in ihr keinen Niederschlag (§ 589); setzt man nun aber phosphorsaures Ammoniak hinzu, so bildet sich ein körniger Niederschlag, dessen Formel ist:

$$(NH^4O+2MgO)+PO^5+6HO.$$

Dieses Salz ist in reinem Wasser etwas löslich, in ammoniakhaltigem Wasser aber fast unlöslich. Da man bei Analysen oft die Magnesia oder auch die Phosphorsäure in dieses Salz verwandelt, um ihre Menge zu bestimmen, so muß man dem Wasser beim Auswaschen stets etwas Ammoniak zusetzen. Bisweilen bildet dies Salz im thierischen Körper, vorzüglich in der Harnblase sandige Absätze oder feste Concretionen, Harnsteine.

Kieselsaure Magnesia.

§ 586. Die kieselsaure Magnesia im wasserhaltigen Zustande bildet im wesentlichen den Talk und den sogenannten Meerschaum. Der Serpentin ist eine Verbindung von kieselsaurer Magnesia mit Magnesiahydrat; seine Formel ist:

$$2(3MgO+2SiO^3)+(MgO+2HO).$$

Der Serpentin, der in älteren Gebirgsformationen bedeutende Gebirgsmassen bildet, wird von Säuren leicht angegriffen, so daß man sich desselben zur Darstellung der schwefelsauren Magnesia bedienen kann. Da er sich schneiden und drehen läßt, so wird er auch zu verschiedenen Schmucksachen verarbeitet. In Ver-

bindung mit andern Silicaten bildet die kieselsaure Magnesia mehrere Mineralien, aus denen mehrere ältere Gebirgsmassen zum Theil bestehen, wie z. B. Augit, Hornblende, Chlorit u. m. a.

Verbindung des Magnesium mit Schwefel.

§ 587. Das Monosulfuret des Magnesium, MgS, erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von schwefelsaurer Magnesia mit Kohle; jedoch ist das so dargestellte Schwefelmagnesium stets mit Magnesia gemengt. Reiner erhält man dasselbe, wenn man dem obigen Gemenge Kalium- oder Natrium-Polysulfuret zusetzt, oder ein Gemisch aus kohlensaurem Natron mit überschüssigem Schwefel. Durch Kochen der Magnesia mit Wasser und Schwefel läßt sich kein Schwefelmagnesium erhalten. Durch dies Verhalten zeichnet sich die Magnesia vor den andern alkalischen Erden aus, und nähert sich darin mehr den eigentlichen Erden.

Verbindung des Magnesium mit Chlor.

§ 588. Die Auflösung der Magnesia in Chlorwasserstoffsäure setzt, nachdem sie sehr stark eingedampft ist, beim Erkalten krystallisirtes wasserhaltiges Chlormagnesium ab: $MgCl + 5HO$. Verdampft man aber ganz zur Trockne, so zersetzt sich das Chlormagnesium, es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure und freie Magnesia bleibt zurück. In dieser Zersetzungsart nähert sich die Magnesia den Erden, deren Chlormetalle eine ähnliche Zersetzung erleiden. Wasserfreies Chlormagnesium kann man erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Magnesia und Kohle in einem Strome von trocknem Chlorgas. Da das Chlormagnesium aber nur sehr schwer flüchtig ist, so erhält man es mit Kohle gemengt. Im reinen Zustande kann man es aber auf folgende Art erhalten: Man sättigt concentrirte Clorwasserstoffsäure mit Magnesia, setzt Salmiak hinzu und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird in einen Platintiegel über der Weingeistlampe zum Rothglühen erhitzt. Durch die Verbindung des Chlormagnesium mit dem

Chlorwasserstoff-Ammoniak ist die Verwandtschaft zwischen Chlor und Magnesium so stark geworden, daß das Wasser der Lösung völlig verdampft werden kann, ohne sich mit dem Chlormagnesium zu zersetzen. Nach dem Verflüchtigen des Salmiaks bleibt im Tiegel das Chlormagnesium geschmolzen zurück, beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Diese dient zur Darstellung des Magnesium (§ 578.)

Das Chlormagnesium ist im Meerwasser enthalten; wie wir oben sahen (§ 503) ist die letzte Mutterlauge des Meerwassers sehr reich daran und setzt es nach gehörigem Abdampfen in Verbindung mit Chlorkalium als ein krystallisirtes Doppelsalz ab

Charaktere der Magnesiasalze.

§ 589. Kohlensaures Kali und Natron geben mit den Lösungen der Magnesiasalze weiße gelatinöse Niederschläge, wodurch sie sich von den Salzen der Alkalien unterscheiden.

Ammoniak erzeugt in den neutralen Lösungen der Magnesiasalze, wenn dieselben kein Ammoniaksalz enthalten, einen weißen gelatinösen Niederschlag, was bei den Kalk-, Baryt- und Strontian-Salzen nicht statt findet. Da sich jener Niederschlag von Magnesiahydrat in Ammoniaksalzen leicht auflöst, und beim Zusatz des Ammoniaks zum Magnesiasalze die Säure des letzteren mit dem Ammoniak ein Salz bildet, so muß sogleich ein Theil der ausgeschiedenen Magnesia gelöst bleiben; weßhalb auch die Magnesiasalze durch Ammoniak nur unvollständig gefällt werden können. Enthält die Lösung des Magnesiasalzes freie Säure, so bildet sich leicht auf Zusatz des Ammoniaks soviel Ammoniaksalz, daß alles Magnesiahydrat gelöst bleibt, was natürlich ebenso erfolgt, wenn die Lösung schon zuvor ein Ammoniaksalz in hinreichender Menge enthält.

Kalkwasser giebt in den Lösungen der Magnesiasalze einen weißen gelatinösen Niederschlag.

Schwefelsaure Alkalien bringen in den Auflösungen der Magnesiasalze keinen Niederschlag hervor. Die Auflösungen der Kalksalze geben aber damit einen leicht erkennbaren Niederschlag von

Gyps, falls sie nicht gar zu verdünnt sind; Baryt- und Strontian-Salze werden aber auch im verdünntesten Zustande noch gefällt.

Wenn man die Magnesiasalze mit einer Lösung von salpetersaurem Kobalt etwas befeuchtet vor dem Löthrohr erhitzt, so geben sie eine rosenrothe Masse.

Bestimmung der alkalischen Erden; Methoden, um sie von einander, wie von den Alkalien zu trennen.

§ 590. Baryt und Strontian werden stets als schwefelsaure Salze bestimmt. Hat man diese Basen in Lösung, so erhitzt man letztere zum Sieden, fügt ein paar Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu, und versetzt sie dann mit Schwefelsäure. Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Filter getrocknet; er läßt sich jetzt fast rein vom Filter entfernen; man schüttet ihn vorsichtig in einen Platintiegel, befestigt das Filter an einen Platindrath und zündet es an, indem man es über den Tiegel hält. Man glüht dann den Inhalt des Tiegels, bis alle Kohle vollständig verbrannt ist. Nach dem Erkalten wird der Tiegel mit dem schwefelsauren Baryt und der Filterasche gewogen. (Die Aschenmenge, die ein Filter von derselben Größe und von demselben Papier giebt, wird durch Einäscherung von etwa 10 Filtern derselben Art bestimmt. Sollte man kein feines schwedisches Filtrirpapier haben können, so laugt man ein anderes feines Filtrirpapier mit Wasser aus, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt ist.) Der Tiegel wird dann entleert, gereinigt und über der Lampe nochmals geglüht. Nach dem Erkalten stellt man ihn wieder auf die Wage, auf der man das frühere Gewicht stehen ließ. Die Gewichtsmenge, die man jetzt zu dem leeren Tiegel hinzu legen muß, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, ergiebt, nach Abrechnung der Filterasche, die Menge des schwefelsauren Baryts. Die Verbrennung des Filters mit dem Niederschlage ist unzweckmäßig, weil sich dabei leicht etwas Schwefelbaryum bildet, was dann erst durch Befeuchten mit Schwefelsäure und neues Glühen wieder in schwefelsauren Baryt verwandelt werden müßte.

§ 591. Ist der Kalk in einer Lösung zu bestimmen, die keine andere Basis und nur Säuren enthält, die sich durch Schwefelsäure leicht austreiben lassen, so kann man den Kalk als schwefelsaures Salz bestimmen. Man verdampft dann die Lösung in einer Porcellan-, oder besser in einer Platin-Schale zur Trockne; den Rückstand benetzt man mit etwas Schwefelsäure, verdampft den Ueberschuß der Letzteren und erhitzt die Masse zum Rothglühen und wägt den Rückstand.

Man kann den Kalk auch durch ein oxalsaures Alkali als oxalsauren Kalk fällen, wobei jedoch die Lösung mit Ammoniak zuvor ganz schwach alkalisch gemacht werden muß. Der erhaltene oxalsaure Kalk kann dann entweder in reinen Kalk, oder in kohlensauren Kalk oder in schwefelsauren Kalk verwandelt und als solcher gewogen werden. Soll er als Aetzkalk gewogen werden, so muß man den oxalsauren Kalk bis zum Weißglühen erhitzen und nach dem Wägen prüfen, ob er frei von Kohlensäure ist; er darf beim Benetzen mit Salpetersäure nicht brausen; zur Controlle setzt man Schwefelsäure zu, glüht die eingetrocknete Masse noch einmal und wägt den Kalk noch einmal als schwefelsauren Kalk.

Soll der Kalk als kohlensaurer Kalk gewogen werden, so benetzt man den schwach geglühten oxalsauren Kalk mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, die vorsichtig eingetrocknete Masse wird dann nur soweit erhitzt, daß alles Ammoniak und Wasser verjagt wird, ohne den kohlensauren Kalk zu zersetzen.

§ 592. Magnesia läßt sich wie Kalk, als schwefelsaures Salz bestimmen, wenn sie die einzige Basis in einer Lösung ist, worin sich auch sonst kein Körper befindet, der nicht durch Schwefelsäure in der Wärme verjagt werden könnte. Man kann die Magnesia auch in kohlensaurem Zustande abscheiden, durch kohlensaures Alkali fällen; soll sie aber vollständig abgeschieden werden, so muß man die Lösung mit etwas überschüssigem kohlensaurem Alkali zur Trockne abdampfen, und den Rückstand mit Wasser auswaschen; durch Rothglühen des Niederschlags erhält man reine Magnesia.

Oft bestimmt man die Magnesia als phosphorsaures Salz. Man macht dann die Lösung zuerst etwas ammoniakalisch und

setzt nun phosphorsaures Ammoniak hinzu. Nachdem man dem gebildeten Doppelsalze von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia 12 Stunden Zeit zur Abscheidung gelassen hat, wird der Niederschlag abfiltrirt und mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen mit der Filterasche gewogen. Die so erhaltene pyrophosphorsaure Magnesia,

$$2\,MgO + PO^5.$$

enthält 36,6 Procent Magnesia.

§ 593. Wir wollen nun annehmen, wir hätten eine Lösung, die zugleich Kali oder Natron und die vier alkalischen Erden, Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia enthielte, aber nur mit Chlorwasserstoffsäure verbunden. Man versetzt zunächst die Lösung mit Salmiak, darauf mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch Baryt, Strontian und Kalk als kohlensaure Salze gefällt werden, während die Alkalien nebst der Magnesia gelöst bleiben. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man ganz wenig kohlensaures Ammoniak und anfangs auch etwas Salmiak zugesetzt hat. Die Lösung mit allen Waschwassern wird zur Trockne verdampft, der Rückstand einer ganz schwachen Glühhitze ausgesetzt, um die Ammoniaksalze zu verjagen, darauf benetzt, mit etwas feingeriebenem Quecksilberoxyd innig gemengt und geglüht. Chlormagnesium und Quecksilberoxyd tauschen dabei Chlor und Sauerstoff gegen einander aus, so daß das Chlormagnesium in Magnesia verwandelt wird, während Quecksilberchlorid verflüchtigt wird. Das überschüssig zugesetzte Quecksilberoxyd entweicht beim Glühen als Sauerstoffgas und Quecksilberdampf. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgewaschen, wo dann reine Magnesia zurückbleibt, während Chlorkalium oder Chlornatrium aufgelöst wird. Die Magnesia wird abfiltrirt, geglüht und gewogen. Von der Trennung oder Bestimmung von Kali oder Natron ist schon oben (§ 525 u. d. folg) die Rede gewesen.

Der erste Niederschlag, der durch kohlensaures Ammoniak entstanden war, und Kalk, Strontian und Baryt als kohlensaure Salze enthielt, wird geglüht und gewogen, wobei dieselben Vorsichtsmaßregeln zu beobachten sind, wie beim Glühen und Wägen

des kohlensauren Kalks, wenn man denselben durch Glühen von oxalsaurem Kalk erhalten hat. Die gewogenen kohlensauren Salze löst man in der nothwendigen Menge von Salzsäure, und setzt dieser etwas verdünnten Lösung so lange Schwefelsäure hinzu, die vorher mit 300 Th. Wasser verdünnt wurde, als noch ein Niederschlag entsteht. Dabei bleibt nur der schwefelsaure Kalk gelöst, während der schwefelsaure Baryt und Strontian gefällt werden. Aus der abfiltrirten Lösung, die man mit dem Waschwasser ziemlich stark concentrirt hat, wird der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt und als kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk gewogen. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und Strontian wird geglüht und gewogen, darauf mit seinem dreifachen Gewichte von trocknen kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen. Die Masse wird dann mit Wasser ausgezogen; dabei bleibt kohlensaurer Baryt mit kohlensaurem Strontian zurück. In der abfiltrirten Lösung findet sich alle Schwefelsäure, die vorher an Baryt oder Strontian gebunden war. Man säuert diese Lösung mit Salzsäure schwach an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium. Manchmal gestattet die Menge des gefällten schwefelsauren Baryts eine Berechnung des Verhältnisses, worin Baryt und Strontian mit einander gemengt waren, wobei man dann ganz ähnlich verfährt, wie bei der Bestimmung des Kali und Natron nach der Methode der indirekten Analyse (§ 525). Jedenfalls löst man die beim Auflösen der geschmolzenen Masse zurückbleibenden kohlensauren Erden in möglichst wenig Salzsäure, neutralisirt die verdünnte Lösung mit Ammoniak, und fällt dann mit Kieselfluorwasserstoffsäure (§ 247) allen Baryt als Kieselfluorbarium, $3\,BaF+2\,SiF^3$; man läßt die Lösung mit überschüssig zugesetzter Kieselfluorwasserstoffsäure 12 Stunden ruhig stehen, filtrirt dann den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht dann aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, trocknet den Niederschlag bei 100° und wägt ihn mit dem Filter wieder; 100 Th. desselben entsprechen 54,58 Th. Baryt. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird sammt dem Waschwasser in einer Platinschaale mit etwas Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Der Strontian, der von der Kieselfluorwasser-

stofffäure nicht gefällt wird, bleibt nun nach Verdampfung alles anderen als schwefelsaures Salz zurück und wird als solcher gewogen.

§ 594. Man ändert den Gang der Analyse bisweilen, z. B. scheidet man Strontian und Baryt dadurch, daß man beide Basen in Chlormetalle verwandelt, deren Gemenge mit starkem Alkohol behandelt wird, wodurch fast nur Chlorstrontium gelöst wird, während das Chlorbarium darin fast unlöslich ist. Aus der weingeistigen Lösung des Chlorstrontium wird dann durch Schwefelsäure der schwefelsaure Strontian vollständig gefällt. Die Scheidung durch Alkohol ist aber nicht genau.

III. Metalle der eigentlichen Erden.

Aluminium.

Aequivalent: Al = 170,98.

§ 595. Das Aluminium gehört zu den Körpern, welche auf unserer Erde am häufigsten verbreitet sind; sein Oxyd in Verbindung mit Kieselsäure und einer gewissen Menge Wasser bildet die Thonarten. Kieselsaure Thonerde bildet mit andern kieselsauren Salzen zahlreiche natürliche Doppelsalze, von denen Feldspath und Glimmer die wichtigsten sind, weil sie zu den wesentlichen Bestandtheilen des Granites gehören, also desjenigen Urgebirgsgesteins, woraus die innere Kruste unseres Erdballes besteht, so weit sie uns zugänglich ist. Den Namen Aluminium erhielt dies Metall vom Alaun, alumen, einem Doppelsalze von Aluminiumoxyd und Kali mit Schwefelsäure, was schon seit langer Zeit technisch benutzt wird.

Man stellt das Aluminium durch Zersetzung des wasserfreien Chloraluminium mittelst Kalium dar; man verfährt dabei, wie bei der Darstellung des Magnesium (§ 578). Das Aluminium wird so als ein graues Pulver erhalten, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Wird das Aluminium an der Luft erhitzt, so entzündet es sich. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht merklich, bei 100° aber sehr deutlich. Verdünnte Säuren lösen das Aluminium unter Entwickelung von Wasserstoffgas; ebenso wirken Auflösungen von Kali oder Natron. Das Aluminium zersetzt also das Wasser, sowohl bei Gegenwart von Säuren, als auch bei Gegenwart kräftiger Basen. Diese Erscheinung ist darin begründet, daß das Oxyd des Aluminium sich bald wie eine Säure, bald wie eine Basis verhält.

Verbindung des Aluminium mit Sauerstoff.

§ 596. Die einzige bekannte Sauerstoffverbindung des Aluminium ist die Thonerde (oder Alaunerde). Man erhält sie durch Fällung einer Alaunlösung mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, sorgfältiges Auswaschen des gelatinösen Niederschlags mit siedendem Wasser und Glühen desselben. Auch durch Zersetzung des Ammoniakalauns bei heftiger Rothglühhitze erhält man Thonerde; sie hält dann aber meistens noch etwas Schwefelsäure zurück.

Die Thonerde stellt ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver dar, was sich, falls es nicht geglüht wurde, leicht in einer Lösung von Kali, Natron, Baryt oder Strontian auflöst; in geringer Menge wird sie selbst von concentrirtem Ammoniak aufgelöst. In diesen Lösungen verhält sich die Thonerde wirklich wie eine Säure und mehrere solcher Salze, worin die Thonerde als Säure auftritt (Aluminate), lassen sich selbst krystallisirt erhalten. Auch in Säuren löst sich die Thonerde leicht auf; die dadurch gebildeten Salze

zeigen alle eine stark saure Reaction. Die geglühte Thonerde löst sich dagegen nur schwierig in Kali, wie in Säuren. Sie verbindet sich stets leicht mit den Alkalien, wenn sie mit ihnen glühend geschmolzen wird.

Die reine Thonerde findet sich natürlich krystallisirt; die durchsichtigen Krystalle sind oft sehr schön gefärbt und werden dann als Edelsteine verarbeitet. Die Krystalle gehören dem rhomboedrischen Systeme an; das Grundrhomboeder nebst dem regulär 6seitigen Prisma sind die häufigsten Formen. Man giebt den verschieden gefärbten Varietäten besondere Namen; die bekannteste derselben ist die blaue, der Sapphir; die rothe, der Rubin (auch Salamrubin genannt), ist die kostbarste. Die Färbungen rühren von sehr geringen Mengen färbender Metalloxyde her. Die farblose durchsichtige Thonerde nennt man edlen Corund. Häufiger findet sich diese Erde in undurchsichtigen sechsseitigen Prismen, oder in abgerundeten Gerölstücken, meistens durch Eisenoxyd braun gefärbt. Die Dichte der natürlichen Thonerde geht bis zu 3, 9; sie ist nächst dem Diamant die härteste Substanz, weshalb sie zum Schleifen von Edelsteinen und Glas benutzt wird. Hiezu dient der undurchsichtige Corund, den man gewöhnlich Smirgel nennt; er wird fein gepulvert und durch Schlämmen mit Wasser in Sorten von verschiedener Feinheit geschieden, indem sich die Theilchen um so langsamer absetzen, je feiner sie sind.

Bei keinem Hitzgrade unserer Oefen ist die Thonerde schmelzbar; vor dem Knallgasgebläse schmilzt sie aber zu farblosen, durchsichtigen Kugeln, die zuweilen beim Erkalten krystallinisches Gefüge annehmen. Um künstlich geschmolzene Thonerde zu erhalten, braucht man nur gewöhnlichen Kalialaun, der durch Erhitzen bereits entwässert ist, vor dem Knallgasgebläse zu erhitzen. Dabei wird die schwefelsaure Thonerde zersetzt, das schwefelsaure Kali verflüchtigt sich bei dieser hohen Temperatur und es bleibt nur Thonerde zurück, die bei hinlänglichem Erhitzen schmilzt. Hatte man dem Alaun vorher ein wenig chromsaures Kali zugesetzt, so erhält die geschmolzene Thonerde eine schön rothe Farbe und gleicht dann ganz dem natürlichen Rubin.

Durch Fällung einer Alaunlösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak erhält man sehr gelatinöses Thonerdehydrat. Dieses löst sich leicht in Säuren und in Alkalien, mit Ausnahme sehr schwacher Säuren, wie z. B. Kohlensäure. Unter der Luftpumpe, wie auch beim Erhitzen bis auf 100° wird die Thonerde nicht wasserfrei; dies geschieht erst bei Rothglühhitze vollständig. Die geglühte Thonerde nimmt im Wasser das Hydratwasser nicht wieder auf; sie ist jedoch sehr hygroskopisch und verdichtet leicht in sich die Feuchtigkeit der Atmosphäre. Natürliche Thonerdehydrate sind der krystallisirte Diaspor, Al^2O^3+HO, und der Gibbsit, Al^2O^3+3HO.

Beim langsamen Verdunsten einer Auflösung von Thonerdehydrat in Kalilauge erhält man ein Kali-Alluminat, $KO+Al^2O^3$, in krystallinischen Körnern. Mit Barytwasser erhält man ein ähnliches Salz. Ein Magnesia-Alluminat, $MgO+Al^2O^3$, findet sich natürlich in Octaëdern krystallisirt; dies ist der geschätzte Edelstein, Spinell. Mehrere Alluminate lassen sich auf folgende Weise krystallisirt erhalten: Man mischt die Thonerde und das mit ihr zu verbindende Metalloxyd in gehörigem Verhältnisse, setzt dann dem Gemenge 5 bis 6mal soviel Borsäure zu, mischt alles sehr innig mit einander und setzt es in einem Platintiegel mehrere Tage der Hitze eines Porzellanofens aus. Die Borsäure schmilzt zuerst und löst die Thonerde wie auch die anderen Metalloxyde auf; da sie bei dieser hohen Temperatur aber merklich flüchtig ist, so verdampft sie langsam. Die Thonerde und das Metalloxyd, die in dem nämlichen Lösungsmittel aufgelöst sind, verbinden sich und scheiden sich in dem Maße, wie das Lösungsmittel verdunstet, langsam ab, und zwar in kleinen scharfen Krystallen. Dasselbe Verfahren läßt sich zur Darstellung mehrerer anderen krystallisirten Verbindungen anwenden, die natürlich vorkommen, aber in unsern Oefen für sich allein unschmelzbar sind.

§ 597. Die Zusammensetzung der Thonerde ist durch die Analyse des Alauns bestimmt. Der gewöhnliche Alaun ist ein schwefelsaures Doppelsalz von Kali und Thonerde mit Krystallwasser, was er schon bei mäßiger Hitze verliert. Man löst 10 Gr. wasserfreien Kali-Alaun in warmem Wasser und fällt mit

überschüssigem kohlensauren Ammoniak. Der abfiltrirte Niederschlag wird wohl ausgewaschen, geglüht und gewogen. Man erhält so 1,986 Gr. Thonerde. Die abfiltrirte Lösung sammt den Waschwassern wird zur Trockne verdunstet und in einem Platintiegel zum Rothglühen erhitzt. Der Rückstand, der neutrales schwefelsaures Kali ist, wiegt 3,373 Gr.

Man löst nun nochmals 10 Gr. wasserfreien Alaun in siedendem Wasser und fällt die Lösung mit Chlorbaryum im Ueberschuß. Der gefällte schwefelsaure Baryt wiegt 18,044 Gr., und enthält also 6,188 Gr. Schwefelsäure. Da nun in 3,373 Gr. schwefelsaurem Kali 1,547 Gr. Schwefelsäure enthalten sind, so bleiben 4,641 Gr. Schwefelsäure übrig, die mit 1,986 Gr. Thonerde verbunden waren.

Man betrachtet die schwefelsaure Thonerde wie ein neutrales schwefelsaures Salz und nimmt an, daß der Sauerstoff der Schwefelsäure dreimal so viel beträgt, als der Sauerstoff in der Basis. In 4,641 Gr. Schwefelsäure sind 2,784 Gr. Sauerstoff enthalten; in 1,986 Gr. Thonerde ist dann ⅓ jener Sauerstoffmenge, also 0,928 Gr. Sauerstoff enthalten. Demnach besteht die Thonerde aus:

Aluminium	1,058	53,27
Sauerstoff	0,928	46,73
Thonerde	1,986	100,00

Es fragt sich nun, welche Formel man der Thonerde geben soll. Wenn wir annehmen, daß die Thonerde analog den bisher betrachteten basischen Oxyden zusammengesetzt und ihre Formel AlO ist, so ergiebt sich das Aequivalent des Aluminium aus der Proportion:

$$46{,}73 : 53{,}27 = 100 : x; \quad \text{also } x = 113{,}99.$$

Wenn man aber der Thonerde die Formel AlO giebt, so steht dies in Widerspruch mit Betrachtungen, die sich auf den Isomorphismus gründen. Die Thonerde zeigt sich niemals isomorph mit einem Oxyde von der Formel RO (wenn wir mit R allgemein irgend ein Radical oder Metall bezeichnen); dagegen zeigt sie sich

stets isomorph mit gewissen Oxyden R^2O^3, deren Formel uns mit Sicherheit bekannt ist. So erhält man z. B. eine Reihe von Doppelsalzen, die in ihrer Krystallform dem Alaun ganz gleich und in ihrem Verhalten ganz analog sind, worin nur die Thonerde durch ein Sesquioxyd R^2O^3 vertreten ist, was entweder Fe^2O^3, oder Mn^2O^3 oder auch Cr^2O^3 sein kann. Auch die natürliche krystallisirte Thonerde, der Corund, ist mit dem natürlichen Eisensesquioxyde, dem Eisenglanz, isomorph. Da also in Betreff der Formel Al^2O^3 kein Zweifel mehr sein kann, so muß die Formel der neutralen schwefelsauren Thonerde sein: $Al^2O^3 + 3SO^3$.

Das Aequivalent der Thonerde ergiebt sich dann aus der Proportion:

$$46{,}73 : 53{,}27 = 300 : 2x; \text{ also } x = 170{,}98.$$

Thonerdesalze.

Schwefelsaure Thonerde.

§ 598. Die neutrale schwefelsaure Thonerde wird seit einiger Zeit fabrikmäßig dargestellt; sie wird nämlich vortheilhaft in den Färbereien statt des früher gebrauchten Alauns angewandt. Man bereitet sie, indem man Thon mit Schwefelsäure behandelt. Man wählt dazu einen möglichst eisenfreien Thon, z. B. Kaolin. Derselbe wird zuerst bei Rothglühhitze in passenden Oefen gebrannt, dann feingemahlen und mit seinem halben Gewichte von concentrirter Schwefelsäure von 1,45 Dichte gemischt. Das Gemenge wird dann in einem anderen Ofen erhitzt, bis die Verdampfung der Schwefelsäure beginnt; es wird nun aus dem Ofen gezogen und mehrere Tage sich selbst überlassen. Wasser zieht nun schwefelsaure Thonerde aus, die aber stets etwas Eisen enthält. Würde dies Eisensalz nicht abgeschieden, so könnten dadurch für die Färberei große Nachtheile entstehen. Man fällt das Eisen deßhalb mittelst Kaliumeisencyanür vollständig aus der Lösung und verdampft dann die geklärte Lösung. Der syrupdicke Rück-

stand wird in kleine bleierne Kessel geschüttet, worin er zu weißen Massen erstarrt. Die schwefelsaure Thonerde löst sich in 2 Th. Wasser. Aus einer kochend gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten das wasserhaltige Salz $Al^2O^3 + 3SO^3 + 18HO$ in kleinen Krystallspießen aus.

Wird eine Auflösung von neutraler schwefelsaurer Thonerde mit Thonerdehydrat digerirt, so löst sich das letztere in nicht unbedeutender Menge auf, wodurch eine basisch schwefelsaure Thonerde, $2Al^2O^3 + 3SO^3$, gebildet wird.

Endlich erhält man noch ein 3basisches Salz,

$$Al^2S^3 + SO^3 + 9HO,$$

als einen krystallinischen Niederschlag, wenn man eine Lösung der schwefelsauren Thonerde mit Ammoniak versetzt. Diese Verbindung findet sich auch in der Natur.

§ 599. Die schwefelsaure Thonerde wird von besonderer Wichtigkeit durch die Doppelsalze, die sie mit den schwefelsauren Salzen von Kali, Natron und Ammoniak bildet, welche den gemeinschaftlichen Namen Alaune erhalten haben nach ihrer Aehnlichkeit mit dem eigentlichen Alaun, der schwefelsauren Kali-Thonerde. Man erhält diese Doppelsalze leicht beim Verdampfen aus den gemengten Lösungen der einfachen schwefelsauren Salze. Kali- und Ammoniak-Alaun sind ziemlich schwerlöslich in Wasser, dagegen ist der Natronalaun sehr leicht löslich. Man erhält ihn am besten, wenn man eine concentrirte Lösung des Salzes mit absolutem Weingeist übergießt und das Ganze einige Tage ruhig stehen läßt. Der Alkohol verbindet sich allmählig mit dem Wasser und der Natronalaun scheidet sich in schönen Octaëdern ab.

Diese drei Alaune krystallisiren alle im regelmäßigen Systeme; ihre Formen sind das Octaëder, der Würfel oder Combinationen von beiden, in denen bald das Octaëder, bald der Würfel vorherrscht. Auch in ihrer Zusammensetzung sind sie einander ganz analog:

Kalialaun ..... $(KO + SO^3) + (Al^2O^3 + 3SO^3) + 24HO.$
Natronalaun ... $(NaO + SO^3) + (Al^2O^3 + 3SO^3) + 24HO.$
Ammoniakalaun . $(NH^4O + SO^3) + (Al^2O^3 + 3SO^3) + 24HO.$

Die basischen Sesquioxyde, welche mit der Thonerde isomorph sind, bilden mit den schwefelsauren Salzen von Kali, Natron und Ammoniak ganz ähnliche Doppelsalze, auf die man auch den Namen Alaun übertragen hat, da sie in ihrer Form, wie in ihrer Zusammensetzung den obigen Doppelsalzen ganz entsprechen; so z. B. erhalten wir mit schwefelsaurem Eisenoxyd, $Fe^2O^3+3SO^3$

Eisenkalialaun .... $(KO+SO^3)$ $+(Fe^2O^3+3SO^3)+24HO.$
Eisennatronalaun .. $(NaO+SO^3)$ $+(Fe^2O^3+3SO^3)+24HO.$
Eisenammoniakalaun $(NH^4O+SO^3)+(Fe^2O^3+3SO^3)+24HO$

Das schwefelsaure Manganoxyd, $Mn^2O^3+3SO^3$, liefert:

Mangankalialaun .... $(KO+SO^3)$ $+(Mn^2O^3+3SO^3)+24HO.$
Mangannatronalaun .. $(NaO+SO^3)$ $+(Mn^2O^3+3SO^3)+24HO.$
Manganammoniakalaun $(NH^4O+SO^3)+(Mn^2O^3+3SO^3)+24HO.$

Endlich liefert das schwefelsaure Chromoxyd, $Cr^2O^3+3SO^3$:

Chromkalialaun..... $(KO+SO^3)$ $+(Cr^2O^3+3SO^3)+24HO.$
Chromnatronalaun .. $(NaO+SO^3)$ $+(Cr^2O^3+3SO^3)+24HO.$
Chromammoniakalaun $(NH^4O+SO^3)+(Cr^2O^3+3SO^3)+24HO.$

Bei der Begründung des Isomorphismus der Sesquioxyde werden wir uns öfter auf die Existenz dieser Alaune stützen.

Der Kalialaun wird von allen technisch am meisten benutzt; durch den bedeutenden Verbrauch desselben in der Färberei hat seine Fabrikation fast überall eine bedeutende Ausdehnung gewonnen.

Der Kalialaun fordert zur Auflösung 18,4 Th. kaltes Wasser und nur 0,75 Th. kochendes Wasser; seine Löslichkeitscurve findet sich auf der früheren Tafel. Er krystallisirt in schönen Octaëdern, die an den Ecken oft durch die Würfelflächen abgestumpft sind; er heißt dann octaëdrischer Alaun. Er läßt sich aber auch in Würfeln krystallisirt erhalten: Man versetzt eine bei 50° gesättigte Lösung von gewöhnlichem Alaun mit kohlensaurem Kali; die gefällte basisch schwefelsaure Thonerde löst sich beim Umrühren in der Flüssigkeit wieder auf. Läßt man dann erkalten, so scheiden sich Würfel aus, die in ihrer Zusammensetzung ganz mit dem gewöhnlichen Alaun übereinstimmen. Man nennt diesen Alaun

cubischen Alaun oder Würfelalaun; er wird im Handel mehr geschätzt, als der octaëdrische; letzterer enthält nämlich meistens etwas schwefelsaures Eisenoxydul, was beim Färben sehr nachtheilig werden kann, indem es die Farbennüancen verändert. Der Alaun krystallisirt aber nur dann in Würfeln, wenn die Lösung überschüssige Thonerde enthält, also frei von Eisenoxyd ist; die Würfelform des Alauns bietet also eine gewisse Bürgschaft für seine Reinheit.

Der Alaun hat anfangs einen süßen Geschmack, der bald darauf sehr zusammenziehend wird. Beim Erhitzen schmilzt er zuerst in seinem Krystallwasser und erstarrt dann beim Erkalten zu einer glasigen Masse, dem sogenannten Steinalaun. Stärker erhitzt verliert er allmählig sein Wasser und wird wasserfrei. Erhitzt man ihn in einem Tiegel, so wird die anfangs flüssige Masse allmählig um so zäher und teigiger, je mehr Wasser entweicht. Sie bläht sich stark auf und steigt aus dem Tiegel hervor; steigert man die Hitze nur allmählig, so bleibt der wasserfreie Alaun in Form einer schwammigen Masse zurück, die hoch aus dem Tiegel hervorwächst (Fig. 363). Der wasserfreie Alaun findet in der Medizin unter dem Namen gebrannter Alaun als Aetzmittel Anwendung. Bei Rothglühhitze zersetzt sich der Alaun, wobei ein Gemenge aus Sauerstoffgas und schwefliger Säure entwickelt wird. Der Rückstand besteht aus Thonerde, gemengt mit unverändertem schwefelsauren Kali; dieses läßt sich mit Wasser auflösen. Alaun mit Kohle oder besser mit Kienruß innig gemengt und stark geglüht, giebt einen sehr fein zertheilten Rückstand von Thonerde, Schwefelkalium und Kohle. Dieses Gemenge ist ein wirklicher Pyrophor, der sich entzündet, sobald er in feuchte Luft gestreut wird.

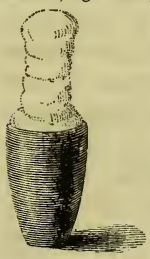


Fig. 363.

§ 600. Man wendet in Fabriken verschiedene Verfahrungsarten an zur Darstellung des Alauns:

1. Man stellt zuerst durch Aufschließen von Thon mittelst Schwefelsäure schwefelsaure Thonerde dar, wie es oben angegeben wurde (§ 598). Jene Lösung wird mit schwefelsaurem Kali oder

mit Chlorkalium versetzt; beim Erkalten werden die heißen Lösungen beständig gerührt. Das ausgeschiedene Krystallmehl von Alaun läßt man gut abtropfen, worauf es mit etwas kaltem Wasser abgespült wird. Diese Krystalle werden in siedendem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung in Krystallisirbehältern erkalten gelassen, wo dann octaëdrischer Alaun anschießt. Die Anwendung des Chlorkalium ist hier der des schwefelsauren Kali vorzuziehen, weil dadurch das der schwefelsauren Thonerde beigemengte schwefelsaure Eisenoxydulsalz in Eisenchlorür verwandelt wird, was bei seiner viel größeren Löslichkeit weniger leicht mit dem Alaun zusammen krystallisirt. Meistens belaufen sich jedoch bei diesem Verfahren die Kosten zu hoch, als daß es vortheilhaft zur Alaunbereitung angewandt werden könnte.

2. Der meiste Alaun wird durch künstliches oder freiwilliges Rösten gewisser Thonschiefer gewonnen, die mit kleinen Krystallen von Schwefelkies innig durchmengt sind. Statt des Schwefelkies FeS^2 findet sich bisweilen in ihnen ein anderes Schwefeleisen, der Magnetkies, Fe^2S^3. Solche Thonschiefer treten in zwei geologischen Formationen auf. Sie erscheinen im Uebergangsgebirge als Schiefer, die meistens bituminös sind; sie finden sich aber auch in dem unteren Tertiärgebirge unmittelbar über der Kreide. Die letzteren Thonschiefer lassen sich in Folge ihrer größeren Lockerheit leichter rösten, meistens erfolgt diese Röstung an der Luft schon von selbst.

Man schichtet diese Alaunschiefer über einer Unterlage von Brennmaterial in großen prismatischen Haufen auf; das ganze ruht auf einer wasserdichten Tenne, der man eine schwache Neigung giebt. Man zündet dann das Brennmaterial an, wodurch dann auch bald der Schwefelkies und das den Schiefer durchdringende Bitumen in Brand geräth. Das Feuer muß hiebei mit großer Sorgfalt regulirt werden, damit die Hitze nie in einzelnen Theilen der Masse zu hoch steigt. Zu diesem Zwecke wird der Haufen mit einer Schicht von Schieferstaub bedeckt, der meistens schon geröstet und ausgelaugt ist. Indem man in diese Decke einige Löcher stößt, lenkt man sehr leicht das Feuer nach den Theilen, wo die Verbrennung noch zurück ist. Von Zeit zu Zeit schüttet

man etwas Wasser auf den Haufen. Die Verbrennung geht nun ruhig 5 bis 6 Monate fort. Wenn sie dann aufgehört hat, wird der stark zusammengesunkene Haufen umgeworfen und, mit etwas Wasser benetzt, noch einige Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Die ablaufende Lösung wird in wasserdichte Behälter geleitet. Die Masse wird dann methodisch ausgelaugt, so daß man endlich Laugen erhält, die hinlänglich concentrirt sind, um über Feuer verdampft werden zu können.

Die Alaunschiefer des Tertiärgebirges sind viel leichter zersetzbar. Man braucht sie nur der Luft auszusetzen, von Zeit zu Zeit mit Wasser zu benetzen, und die Oxydation geht von selbst von statten. Der Schwefelkies nimmt aus der Luft Sauerstoffgas auf, wodurch neben schwefelsaurem Eisenoxydul auch freie Schwefelsäure gebildet wird; diese verbindet sich mit der Thonerde des Schiefers und bildet schwefelsaure Thonerde:

$$FeS^2 + 7O = FeO + SO^3 + SO^3.$$

In der Picardie, am Niederrhein bei Bonn und Neuwied, bei Frankfurt a. d. O., u. a. O., gewinnt man beträchtliche Mengen von Alaun aus den tertiären Schiefern. Man stürzt in der Picardie die an der Luft leicht zerblätternden Alaunschiefer in Haufen auf, die von Zeit zu Zeit umgestochen und bei sehr trocknem Wetter schwach benetzt werden. Die Oxydation geht so kräftig vor sich, daß durch die dabei entwickelte Hitze bisweilen die Masse in Brand geräth. Man vermeidet diese Entzündung aber, weil sich dabei zu viel schweflige Säure entwickelt, also verloren geht. Wenn die Verwitterung weit genug fortgeschritten ist, so wird die Masse ausgelaugt. Nur Laugen, die am Aräometer $18 - 20^\circ$ zeigen, werden verdampft. Sie setzen beim Erkalten eine große Menge schwefelsaures Eisenoxydul ab. Die Mutterlauge enthält die schwefelsaure Thonerde. Die heiße Mutterlauge versetzt man nun mit Chlorkalium. Sobald dann beim Erkalten die Krystallisation des Alauns beginnt, stört man dieselbe durch fortwährendes Rühren. Der in Form eines Krystallmehls niederfallende Alaun wird beständig mit Rechen herausgezogen und zum Ablaufen auf eine geneigte Fläche gebracht, von der die Lauge wieder in den

Kessel zurückfließt. Die ausgelaugten Schiefer können aufs Neue schwefelsaure Salze liefern, dann muß aber die Röstung durch künstliche Wärme befördert werden. Man schichtet sie wieder über einer Lage von Reisholz auf, was angezündet wird, wodurch sich dann das Bitumen und der Schwefelkies entzünden. Durch Löcher, die man in der dichtern Decke des Haufens, je nach Bedürfniß, anbringt, kann man die Stärke und Richtung des Feuers leicht reguliren. Es bildet sich jetzt hauptsächlich schwefelsaure Thonerde, das schwefelsaure Eisenoxydul geht größtentheils in unlösliches basisch schwefelsaures Eisensesquioxyd über. Behandelt man nun die gerösteten ocherfarbenen Schiefer mit Wasser, so löst dies schwefelsaure Thonerde und eine gewisse Menge schwefelsaures Eisenoxydul auf. Man verdampft die Lösungen gehörig und verfährt dann damit, wie mit den ersten Laugen

Der so erhaltene rohe Alaun muß durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Nachdem das Alaunmehl mit wenig Wasser abgespült ist, wird es in siedendem Wasser gelöst. Die heiße Lösung läßt man in Tonnen erkalten; der Alaun setzt sich an den Wänden in großen Krystallen ab. Scheidet sich dann aus der völlig erkalteten Lösung nichts mehr aus, so läßt man die Mutterlauge abfließen, löst von den Tonnen die eisernen Reife ab und macht die Faßdauben auseinander. So erhält man eine Krystallmasse von Alaun in der Form des Fasses.

3. An einigen Orten, vorzüglich bei la Tolfa in der Nähe von Rom, findet sich ein Gestein, der sogenannte Alaunstein oder Alunit, woraus der sehr geschätzte römische Alaun gewonnen wird. Die Formel des Alaunsteins ist:

$$(KO + SO^3) + (Al^2O^3 + SO^3)\ *$$

Er wird in besondern Oefen erhitzt bis zum Beginne der Entwickelung von schwefliger Säure. Man zieht darauf mit Wasser

*) Berzelius berechnet aus Cordier's Analyse des Alaunsteins von la Tolfa: $(3KO + SO^3) + 12(Al^2O^3 + SO^3) + 24HO$.

Rammelsberg berechnet aus Berthier's Analyse des Alaunsteins aus Ungarn: $(KO + SO^3) + 3(Al^2O^3 + SO^3) + 6HO$.

gewöhnlichen Alaun aus; im Rückstande ist dann Thonerde. Die Lösung giebt beim Verdampfen Würfel von Alaun, die gewöhnlich schwach rosenroth gefärbt sind durch einen geringen Gehalt an Eisenoxyd. Dieses Oxyd ist wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser bei der Färberei ganz unschädlich. Der römische Alaun ist eben deßhalb, weil er sicher kein lösliches Eisensalz enthält, im Handel von höherem Werthe als der gewöhnliche Alaun. Um ihn künstlich darzustellen, verfährt man in folgender Art: Man fällt aus einer gewöhnlichen Alaunlösung durch kohlensaures Kali etwas basisch schwefelsaure Thonerde, läßt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage unter häufigem Umrühren einige Zeit an der Luft stehen, wobei sich die basisch schwefelsaure Thonerde unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat wieder auflöst. Da dieser Alaun aber farblos ist, so wollten ihn die Färber lange Zeit nicht annehmen. Um ihm also eine röthliche Farbe zu geben, ähnlich dem römischen Alaun, so brachten ihn die Fabrikanten in Fässer mit etwas Ziegelmehl und ließen die Tonnen einige Minuten umwälzen.

Versetzt man eine siedende Alaunlösung mit kohlensaurem Kali, so löst sich anfangs die gefällte basisch schwefelsaure Thonerde wieder auf; auf Zusatz von mehr kohlensaurem Kali erfolgt dann aber ein körniger Niederschlag, der sich nicht wieder auflöst; dieser sogenannte unlösliche Alaun hat die Zusammensetzung des Alunits von Tolfa.

Kieselsaure Thonerde.

§ 601. Die kieselsaure Thonerde ist im Mineralreich außerordentlich häufig und deßhalb von hohem Interesse. Sie kommt auch krystallisirt im Andalusit, $4Al^2O^3+3SiO^3$, und im Disthen, $3Al^2O^3+2SiO^3$, vor. Vorzüglich wichtig sind aber die wasserhaltigen Thonerde-Silicate; hieher gehören unsere gewöhnlichen Thonarten, die Porzellanerde oder der Kaolin, der Halloysit, die indessen alle noch etwas kieselsaures Kali enthalten. Diese Substanzen sind offenbar Verwitterungsprodukte von Gesteinen des Urgebirges, vorzüglich des Granits. Die kieselsauren Alkalien

wurden aus jenen Massen aufgelöst und die mehr oder weniger reinen wasserhaltigen Thonerde-Silicate wurden vom Wasser fortgeführt und in neuen Becken abgelagert.

Die eigentlichen Feldspathe sind wasserfreie kieselsaure Doppelsalze von Thonerde und einem Alkali; die Formel des gewöhnlichen Feldspath ist: $(KO+SiO^3)+(Al^2O^3+3SiO^3)$. Das Kali wird bisweilen durch Kalk oder Magnesia ersetzt.

Sehr ähnlich dem Feldspath in Form und Zusammensetzung ist eine Gruppe von anderen Mineralien, worin das Kali durch Natron, Lithion oder Kalk ersetzt ist: Albit, Petalit, Triphan, Labrador.

Thon finden wir in der Erde in verschiedenen geologischen Lagerstätten. Im reinsten Zustande stellt der Thon die Porcellanerde oder den Kaolin dar; er bildet dann weiße, amorphe, zerreibliche Massen, die mit Wasser eine nur wenig bindende Masse bilden. Er ist meistens das Produkt einer Verwitterung, die Feldspathgesteine auf ihrer ursprünglichen Lagerstätte erlitten haben. In manchen Gegenden kann man diese Veränderung von dem unveränderten Feldspath im inneren Gesteine bis zu dem zerreiblichen Kaolin auf der Oberfläche des Gesteins durch alle Stufen hindurch verfolgen. Oft findet man noch Kerne des Feldspathes von lockerer Kaolinmasse umgeben. Der abgeschlämmte Kaolin entspricht in seiner Zusammensetzung ziemlich genau der Formel; $Al^2O^3+SiO^3+2HO$.

§ 602. Der gewöhnliche Thon weicht von dieser Formel auch nicht bedeutend ab; er ist aber häufig mit wechselnden Mengen von Quarzsand, Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk, gemengt, wodurch das physikalische wie das chemische Verhalten des Thons wesentlich verändert wird. So ist der reine Thon außerordentlich *plastisch*, d. h. er bildet mit Wasser einen sehr bindenden Teig, den man kneten und beliebig formen kann. Man nennt einen solchen Thon *fett*. Durch Beimengung wesentlicher Mengen von fremdartigen Substanzen nimmt die Plasticität des Thons bedeutend ab; man nennt ihn dann *mager*. Wenn der Thon mit sehr viel kohlensaurem Kalk (50 Procent und mehr) gemengt ist, so nennt man das Gemenge *Mergel*. Während der reine, wie

auch der mit Quarzsand gemengte Thon auch bei den höchsten Hitzgraden unserer Oefen unschmelzbar ist, wird er durch Beimengung beträchtlicher Mengen von Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk schmelzbar; wir werden hierauf später zurückkommen.

Gewisse Arten von Thon werden zum Entfetten wollener Stoffe angewandt; man nennt sie Walkererde. Solcher Thon wird zuerst durch Schlämmen von den beigemengten Quarzkörnern gereinigt und dann, scharf getrocknet, als Staub über das Tuch ausgebreitet, worauf man den Stoff unter eine Walke bringt. Der Thon absorbirt durch Capillarität das Fett des Tuches.

Ocher oder Gelberde nennt man einige Gemenge von Thon mit Eisenoxydhydrat, die zum Anstreichen und groben Malereien angewandt werden; ihre Farbe ist je nach dem Gehalt an Eisenoxydhydrat verschieden. Durch einen Gehalt an Manganoxydhydrat geht die Farbe des Gemenges oft ins Braune. Ein solches Gemenge ist bekannt unter dem Namen: Terra di Siena.

Verbindung des Aluminium mit Schwefel.

§ 603. Das Schwefelaluminium hat man bisher nur durch Erhitzen von Aluminium in Schwefeldampf erhalten können. Es bildet eine schwarz-graue Masse, die unter dem Polirstahl einen schwachen Metallglanz annimmt. Auf nassem Wege läßt sich kein Schwefelaluminium erhalten; Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt aus den Lösungen der Thonerdesalze unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff nur Thonerdehydrat.

Verbindung des Aluminium mit Chlor.

§ 604. Aus der Auflösung der Thonerde in Chlorwasserstoffsäure läßt sich unter der Luftpumpe krystallisirtes Chloraluminium, Al^2Cl^3+12HO, erhalten. Es ist sehr leicht zerfließlich. Versucht man es durch Erwärmen zu entwässern, so entweicht mit

dem Wasser auch Chlorwasserstoffsäure und es bleibt nur Thonerde zurück. Wasserfreies Chloraluminium erhält man, wenn trocknes Chlorgas über ein Gemenge von Thonerde und Kohle geleitet wird, was in einer Porzellanröhre zum Rothglühen erhitzt ist. Die Thonerde wird für sich von Chlor nicht angegriffen, aber wohl, wenn sie zugleich dabei mit Kohle in Berührung ist: es entwickelt sich dann Kohlenoxydgas und das gebildete flüchtige Chloraluminium verdichtet sich in der Vorlage am Porzellanrohr. Um hiezu ein recht inniges Gemenge von Thonerde und Kohle zu erhalten, mischt man die Thonerde mit Kienruß und setzt dann etwas Oel hinzu; aus diesem Teige formt man Kugeln, die in einem bedeckten Tiegel zum Rothglühen erhitzt werden. Die porösen kleinen Kugeln werden noch warm in ein Porzellanrohr gebracht, was in einen passenden Ofen (Fig. 364) eingelegt wird.

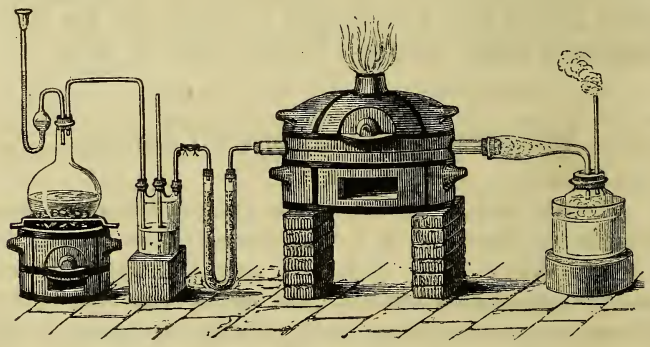


Fig. 364.

Man läßt dann das trockne Chlorgas einströmen, während das andere Ende des Porzellanrohrs in einen Vorstoß mündet, welcher dann wiederum mit einer gut abgekühlten trocknen Flasche in Verbindung steht. Das Chloraluminium verdichtet sich dann in dem Vorstoß und in der Flasche in kleinen gelblich weißen Blättchen. Um es in größerer Menge zu erhalten, bedient man sich statt des Porzellanrohrs zweckmäßig einer tubulirten irdenen Retorte, die mehr von dem Gemenge aus Thonerde und Kohle fassen kann. Man richtet den Apparat dann ein, wie dies Fig. 253,

Pag. 429, zeigt. Das Chloraluminium verflüchtigt sich bei einer Temperatur von wenig mehr als 100°. An der Luft stößt es weiße Dämpfe aus und zieht rasch Feuchtigkeit an; weßhalb man es in Flaschen mit gut eingeriebenen Glasstöpseln aufbewahren muß.

Charaktere der Thonerdesalze.

§ 605. Die wässrigen Lösungen der Thonerdesalze werden von Ammoniak gefällt, wodurch sie sich von den Salzen der Alkalien und denen der alkalischen Erden unterscheiden; von den Magnesiasalzen aber dadurch, daß dieser Niederschlag nicht in Salmiak löslich ist, wie die durch Ammoniak gefällte Magnesia.

Aetzkali oder Aetznatron fällen die Thonerdesalze; setzt man das Alkali aber im Ueberschuß hinzu, so löst sich der Niederschlag leicht wieder auf.

Auch Kalkwasser fällt die Thonerdesalze.

Kohlensaures Kali, Natron oder Ammoniak fällen aus den Thonerdesalzen Thonerdehydrat, welches sich, wohl ausgewaschen, in Säuren ohne Aufbrausen löst.

Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt ebenfalls nur Thonerdehydrat.

Schwefelsaures Kali giebt mit einer concentrirten heißen Lösung eines Thonerdesalzes beim Erkalten octaëdrische Alaunkrystalle.

Vor dem Löthrohre geben die Thonerdesalze, wenn sie, mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd schwach benetzt, erhitzt werden, eine schön blaue Masse.

Glycium.

Aequivalent: G = 87,06.

§ 606. Das Glycium findet sich als Oxyd mit Kieselsäure verbunden in mehreren Mineralien, von denen der Beryll am häufigsten ist. Vom letzteren hat das Glycium auch den Namen Beryllium erhalten, und sein Oxyd den Namen Beryllerde; während der Name Glycium und Glycinerde von dem süßen Geschmacke der Salze (von γλυκύς, süß) abgeleitet ist. Der Beryll, ein Doppelsilicat von Thonerde und Glycinerde,

$$(G^2O^3 + SiO^3) + (Al^2O^3 + SiO^3)$$

krystallisirt in regulär 6seitigen Prismen des rhomboëdrischen Systems. In beträchtlichen Massen findet sich der Beryll bei Limoges; er bildet dort derbe Massen, die deutlich krystallinisch sind. Selten findet sich aber der Beryll ganz durchsichtig; in diesem Falle zeigt er oft sehr schöne Färbungen und wird dann als ein kostbarer Edelstein, Smaragd, geschätzt; der blaßgrüne heißt Beryll und der bläulichgrüne ist der Aquamarin.

Man erhält das Glycium, wie das Aluminium, durch Erhitzen eines Gemenges von wasserfreiem Chlorglycium mit Kalium in einem verschlossenen Platintiegel, wobei man ganz ebenso verfährt, wie bei der Bereitung des Aluminium und des Magnesium. So dargestellt ist es ein graues Pulver, was unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, nicht von kaltem Wasser, doch leicht von kochendem Wasser angegriffen wird. An der Luft erhitzt verglimmt es zu Oxyd. Das Glycium löst sich in sauren, wie in alkalischen Flüssigkeiten unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Verbindung des Glycium mit Sauerstoff.

§ 607. Das einzige bekannte Oxyd des Glycium ist die Glycinerde (auch Beryllerde genannt). Man erhält sie aus dem

Beryll von Limoges, indem man das fein gepulverte Mineral mit seinem dreifachen Gewichte von kohlensaurem Kali in einem Platintiegel schmilzt, die geschmolzene Masse mit Schwefelsäure aufschließt und dann mit Wasser behandelt. Die Kieselsäure bleibt zurück und Kali, Thonerde und Glycinerde lösen sich als schwefelsaure Salze auf. Bei der Verdunstung der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich der meiste Alaun in Krystallen ab. Man verdünnt die Mutterlauge mit Wasser und setzt Ammoniak im Ueberschuß hinzu, wodurch die Hydrate von Thonerde, Glycinerde und Eisenoxyd gefällt werden. Der abfiltrirte noch feuchte Niederschlag wird dann mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt. Die filtrirte Lösung, die nur die Glycinerde aufgenommen hat, wird nun zum Kochen erhitzt, wobei das meiste Ammoniak entweicht und die Glycinerde als kohlensaures Salz gefällt wird, woraus man durch Glühen reine Glycinerde erhält.

Diese ist ein weißes Pulver, mild anzufühlen, unlöslich in Wasser, im Feuer unserer Oefen unschmelzbar. Ihre Dichte ist ungefähr 3,0. Sie löst sich in Aetzkali und Aetznatron, doch nicht in Ammoniak.

§ 608. Um die Zusammensetzung der Glycinerde zu bestimmen, hat man das Chlorglycium analysirt: 10 Gr. von diesem enthalten 8,842 Chlor. Es fragt sich nun, welche Formel der Glycinerde zu geben ist; ob man sie, der Magnesia analog zu den Monoxyden: RO zählen muß, oder analog der Thonerde zu den Sesquioxyden R^2O^3. Im ersten Falle ist die Glycinerde = GO und das Chlorglycium = GCl; das Aequivalent des Glycium findet sich dann aus der Proportion:

$$8{,}842 : 1{,}158 = 443{,}2 : x; \text{ also } x = 58{,}04.$$

Im zweiten Falle ist aber die Glycinerde = G_2O_3 und das Chlorglycium = G^2Cl^3; das Aequivalent des Glycium ist dann:

$$8{,}842 : 1{,}158 = 1329{,}6 : 2x; \text{ also } x = 87{,}06.$$

Die Frage ist hier viel schwieriger zu beantworten, als beim Aluminium, wo der Isomorphismus maßgebend war, während

wir bisher keine entsprechenden Verbindungen kennen, die auf Isomorphismus zwischen Glycium und Magnesium oder Aluminium hindeuteten. Die Chemiker sind deshalb noch getheilter Meinung über die Formel der Glycinerde.

Salze der Glycinerde.

§ 609. Die Glycinerde ist eine kräftigere Basis als die Thonerde. Die löslichen Salze zeichnen sich durch ihren süßen Geschmack aus.

Schwefelsäure bildet mit der Glycinerde mehrere Verbindungen; das neutrale Salz, $G^2O^3 + 3SO^3 + 12HO$, bildet schöne Krystalle.

Verbindung des Glycium mit Chlor.

§ 610. Die Auflösung der Glycinerde in Chlorwasserstoffsäure giebt beim Verdampfen wasserhaltiges krystallisirtes Chlorglycium, $G^2Cl^3 + 12HO$.

Wasserfreies Chlorglycium erhält man ebenso wie (§ 604) Chloraluminium; es bildet keine weißen Krystallflitter.

Charaktere der Glycinerdesalze.

§ 611. Die Glycinerdesalze werden von Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist nicht in Salmiak löslich; Kali und Natron fällen diese Salze ebenfalls, doch lösen sie überschüssig zugesetzt, den Niederschlag wieder auf. Hienach lassen sich die Glycinerdesalze leicht von den Alkalien und alkalischen Erden unterscheiden und nur noch mit den Salzen der Thonerde verwechseln. Von diesen weichen sie dadurch ab, daß ihre concentrirte Lösung mit schwefelsaurem Kali nicht wie Thonerdesalze ein dem Alaun entsprechendes Doppelsalz in Octaëdern liefert; ferner dadurch, daß die durch kohlensaures Ammoniak gefällte kohlensaure Glycinerde in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak löslich ist.

Kohlensaures Kali oder Natron fällen kohlensaure Glycinerde; im Ueberschuß zugesetzt lösen sie den Niederschlag wieder auf.

Glycinerdesalze, mit Kobaltlösung vor dem Löthrohre erhitzt, färben sich nicht blau.

Zirconium.

Aequivalent: $Zr = 420{,}0$.

§ 612. In der unter dem Namen Zirkon bekannten Mineralsubstanz und in einer Varietät derselben, dem Hyacinth, entdeckte Klaproth 1789 das Silicat einer neuen Erde, die den Namen Zirkonerde erhalten hat. Zu ihrer Darstellung erhitzt man den Zirkon, $2Zr^2O^3 + Si^2O^3$, in einem Tiegel zum Glühen und wirft ihn so in kaltes Wasser, wodurch er zerreiblich wird. Er wird dann, fein gepulvert und mit seinem dreifachen Gewichte von kohlensaurem Kali gemengt, in einem Platintiegel einer heftigen Weißglühhitze ausgesetzt. Die geglühte Masse wird mit Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen, die Lösung zur Trockne verdunstet und wieder in Wasser aufgenommen. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelwasserstoffammoniak gefällt. Man decantirt die überstehende Flüssigkeit, um den Niederschlag, der außer Zirkonerdehydrat etwas Schwefeleisen enthält, mit schwefliger Säure ein paar Stunden lang zu digeriren. Das Schwefeleisen löst sich so als Dithionigsaures (unterschwefligsaures) Eisenoxydul und es bleibt rein weiße Zirkonerde zurück; nach dem vollständigen Auswaschen wird sie geglüht.

So erhalten stellt sie ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver dar, was in unseren Oefen nicht schmelzbar ist. Nach dem Glühen löst sich die Zirkonerde nur sehr schwierig in Säuren auf; als Hydrat löst sie sich dagegen leicht auf.

Das Zirconium erhält man durch Zersetzung des Fluorzirconium mittelst Kalium als ein graues Pulver, was unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Charaktere der Zirkonerdesalze.

§ 613. Die Auflösungen der Zirkonerdesalze werden durch Kali und Natron gefällt, ohne daß sich der Niederschlag in einem Uebermaß des Fällungsmittels wieder auflöste, wodurch sich die Zirkonerde von der Thonerde und Glycinerde unterscheidet. Ammoniak verhält sich wie Kali.

Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurer Zirkonerde giebt mit schwefelsaurem Kali einen weißen krystallinischen Niederschlag, zu dessen vollständiger Abscheidung die Flüssigkeit vollständig mit schwefelsaurem Kali gesättigt sein muß.

Norium.

In gewissen skandinavischen Zirkonen fand Svanberg eine von der Zirkonerde verschiedene neue Erde, deren völlige Trennung bisher jedoch nicht gelang. Er nannte das Metall dieser neuen Erde nach dem alten Namen Norwegens, Nore: Norium.

Thorium.

Aequivalent: Th = 743,86.

§ 614. Berzelius entdeckte 1828 das Thorium, was bisher nur in sehr wenigen und seltenen Mineralien gefunden ist. Das Oxyd findet sich verbunden mit Phosphorsäure im Monacit am Ural und in Nordamerika, mit Tantalsäure im Pyrochlor am

Ural und in Norwegen, und mit Kieselsäure im Thorit in Norwegen. Aus dem letzteren Mineral, $3ThO+SiO^3+3HO$, erhält man das Thoriumoxyd oder die Thorerde, durch Kochen des feingepulverten Minerals mit Chlorwasserstoffsäure; dabei entwickelt sich Chlorgas. Man verdunstet dann alles zur Trockne, und nimmt den Rückstand wieder in Wasser auf. In die filtrirte Lösung leitet man einen Strom von Wasserstoffsulfidgas, wodurch etwas Schwefelzinn und Schwefelblei gefällt wird. Nachdem dieselben abfiltrirt sind, fällt man die Lösung mit Ammoniak, wodurch mit der Thorerde auch Eisenoxyd und Manganoxyd gefällt werden. Man löst den abgeschiedenen Niederschlag in Schwefelsäure auf und dampft die Lösung rasch ein. Es scheidet sich sehr bald schwefelsaure Thorerde ab, die in heißem Wasser sehr wenig löslich ist; sie wird auf einem Filter gesammelt und mit siedendem Wasser abgewaschen. Die schwefelsaure Thorerde ist in kaltem Wasser viel löslicher, als in heißem Wasser. Durch heftiges Glühen liefert sie reine Thorerde.

Diese Erde zeichnet sich durch ihre große Dichte von 9,4 aus; sie ist also noch viel dichter als Baryt.

Yttrium, Erbium, Terbium.

§ 615. In einem Minerale von Ytterby in Schweden entdeckte Gadolin 1794 eine neue Erde, die von dem Fundorte später Yttererde genannt wurde. Jenes Mineral, der Gadolinit, und noch wenige andere seltene Mineralien enthalten außer der Yttererde noch zwei andere erst neulich entdeckte Metalloxyde, deren Benennung ebenfalls vom Namen jenes Fundortes abgeleitet wurde: das Erbiumoxyd oder die Erbinerde und das Terbiumoxyd oder die Terbinerde.

Cerium, Lanthan, Didym.

§ 616. Diese drei Metalle sind in mehreren Mineralien zusammen gefunden; das wichtigste der letzteren ist der Cerit, in dem die Oxyde jener Metalle mit Kieselsäure verbunden sind. Sie sind noch wenig bekannt.

Die quantitative Analyse der Erden, ihre Trennung von den Alkalien und den alkalischen Erden.

§ 617. Ohne uns auf die so sehr seltenen Erden einzulassen, wollen wir hier nur auf die Thonerde und die Glycinerde Rücksicht nehmen. Die beiden Erden bestimmt man immer als reine wasserfreie Oxyde. Die Hydrate der Erden werden deshalb in einem Platintiegel geglüht, vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützt erkalten gelassen und dann rasch gewogen, damit sie keine Feuchtigkeit anziehen.

Man fällt die Thonerde und die Glycinerde aus ihren Auflösungen gewöhnlich durch Ammoniak; indessen sind die Hydrate beider Basen in stark ammoniakalischen Lösungen merklich auflöslich. Wenn es sein kann, fällt man deshalb lieber mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

§ 618. Wenn die Thonerde mit der Glycinerde nach dem Glühen zusammen gewogen ist, so trennt man sie dann auf folgende Art: Die geglühten Erden werden mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, wodurch sie langsam aufgelöst werden. Man verdampft zur Trockne und löst den Rückstand wieder in Wasser auf und fällt mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuß, so daß sich die Glycinerde wieder auflöst. Die zurückbleibende

Thonerde wird noch mehrmals mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen, um sicher zu sein, daß alle Glycinerde aufgelöst ist.

§ 619. Wenn Thonerde und Glycinerde mit Alkalien und alkalischen Erden zugleich in Auflösungen enthalten sind, so fällt man jene Erden mit etwas überschüssigem kohlensäurefreiem Ammoniak; wenn die Lösung viel Magnesia enthält, so wird auch etwas Magnesia niederfallen. Der ganze Niederschlag wird noch feucht in Chlorwasserstoffsäure wieder aufgelöst und die Lösung wieder mit überschüssigem Ammoniak gefällt; die Magnesia bleibt dann in der Lösung zurück.

---

§ 620. Zum Schlusse unserer Betrachtungen der einzelnen Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und der Erden wollen wir noch einige wichtige Produkte aus den Verbindungen dieser Metalle beschreiben, nämlich: Die Fabrikation von Schießpulver, Mörtel, Cement, Glas, Porzellan und irdenen Waare.

Schießpulver.

§ 621. Innige Gemenge von Salpeter mit Kohle oder mit Schwefel bieten, wenn sie hinlänglich stark erhitzt werden, eine Verbrennungserscheinung dar, die sich plötzlich durch die ganze Masse des Gemenges fortpflanzt, oder wie man sagt: sie verpuffen beim Erhitzen; dabei wird plötzlich ein bedeutendes Volum von Gas entwickelt. Geschieht dies in einem engbegrenzten Raume, so wird dann auf die ihn umschließenden Wände ein beträchtlicher Druck ausgeübt, und wenn ein Theil der Wand beweglich ist, so kann dieser mit mehr oder weniger Kraft fortgeschleudert werden.

Mengt man z. B. 1 Aeq. Salpeter mit 1 Aeq. Kohle, so entsteht bei der Verpuffung 1 Aeq. kohlensaures Kali, 1 Aeq. Stickstoff und 3 Aeq. Sauerstoff:

$$(KO+NO^5)+C=KO+CO^2+N+3O.$$

Es werden also 2 Vol. Stickgas auf 3 Vol. Sauerstoffgas entwickelt werden.

Man kann das Gasvolum, was von 1 Volum des verpuffenden Gemenges entwickelt wird, annähernd berechnen. Das Aequivalentgewicht des Salpeters ist nämlich 1264,3; 1 Aeq. Kohle wiegt 75,0; das Gemenge wiegt also: 1339,3. Nehmen wir nun einmal an, das pulverige Gemenge nähme denselben Raum ein, wie ein gleiches Gewicht von Wasser, so werden 1339,3 Gr. des Gemenges ein Volum von 1,339 Liter einnehmen. Diese Gewichtsmenge entwickelt 1 Aeq. = 175 Stickstoff und 3 Aeq. = 300 Sauerstoff.

1 Liter Stickgas wiegt bei 0° u. 760 Millim. Barom. 1,257 Gr.
1 „ Sauerstoffgas „ „ „ „ 1,429 „

Das Volum des entwickelten Stickgases, auf 0° und einen Druck von 760^{mm} reducirt, ergiebt sich also aus der Proportion:

$$1{,}257 : 1{,}000 = 175 : x;\ \text{also}\ x = 139{,}2\ \text{Liter}.$$

Das Volum des entwickelten Sauerstoffgases bei 0° und 760^{mm} findet man aus der Proportion:

$$1{,}429 : 1{,}000 = 300 : y;\ \text{also}\ y = 209{,}9\ \text{Liter}.$$

Ein Volum des Gemenges von 1,339 Litern giebt also, bei 0° und 760^{mm} Barom. Druck, 349,1 Liter Gas; d. h. sein 253 faches Volum. In dem Augenblicke der Entwickelung ist das Volum des Gases aber noch viel bedeutender als das eben gefundene, weil durch die bei der Verbrennung entwickelte Hitze 1 Vol. Gas bei 0° wenigstens zu 3 Vol. ausgedehnt wird.

Mischt man 1 Aeq. Salpeter mit 2 Aeq. Kohle, so entsteht beim Verpuffen des Gemenges 1 Aeq. kohlensaures Kali, 1 Aeq. Stickstoff, 1 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Sauerstoff:

$$(KO + NO^5) + 2C = (KO + CO^2) + N + CO^2 + O.$$

Da 1 Aeq. Kohlensäure 2 Vol. entspricht, so entwickeln sich hier auch 5 Vol. Gas, d. h. die Ausdehnung ist dieselbe als vorher. Demnach kann die Treibkraft des Gemenges größer sein, wenn

nämlich bei der Verbrennung eine höhere Temperatur entwickelt wird.

Bei der Verbrennung eines Gemenges von 1 Aeq. Salpeter mit 4 Aeq. Kohle entwickeln sich 1 Aeq. Stickstoff und 3 Aeq. Kohlenoxydgas:

$$(KO+NO^5)+4C=(KO+CO^2)+N+3CO.$$

Da 1 Vol. Kohlenoxydgas nur ½ Vol. Sauerstoffgas enthält, so müssen sich hier natürlich 6 Vol. Kohlenoxydgas neben 2 Vol. Stickgas entwickeln, im Ganzen also 8 Vol.; folglich viel mehr, als in den beiden vorigen Fällen. Die Treibkraft kann dennoch geringer sein, wenn die bei der Verbrennung entwickelte Hitze unbedeutender ist; auch bleibt in einem Gemenge, wie wir es eben angenommen haben, ein großer Theil der Kohle unverbrannt.

Die Mischungen von Salpeter mit Schwefel geben beim Verpuffen ebenfalls beträchtliche Mengen von Gas. So liefert ein Gemenge von 1 Aeq. Salpeter mit 1 Aeq. Schwefel 1 Aeq. schwefelsaures Kali, 1 Aeq. Stickstoff und 2 Aeq. Sauerstoff:

$$(KO+NO^5)+S=(KO+SO^3)+N+2O;$$

danach bilden sich in diesem Falle 4 Vol. Gas.

1 Aeq. Salpeter giebt mit 2 Aeq. Schwefel:

$$(KO+NO^5)+2S=(KO+SO^3)+N+SO^2;$$

auch hier werden 4 Vol. Gas entwickelt; denn 1 Aeq. schweflige Säure entspricht 2 Vol. Gas.

Aus 1 Aeq. Salpeter mit 4 Aeq. Schwefel erhält man aber:

$$(KO+NO^5)+4S=KS+N+3SO^2;$$

hier müßten demnach 2 Vol. Stickgas und 6 Vol. schwefligsaures Gas frei werden; da aber der Schwefel in dieser Mischung nicht vollständig verbrennt, so wird nicht so viel Gas entwickelt.

Die Gemenge aus Salpeter und Kohle entwickeln also meistens ein größeres Volum Gas, als die Gemenge des Salpeters mit Schwefel; die letzteren sind aber leichter verbrennlich.

§ 622. Die Erfahrung hat gezeigt, daß Mischungen aus Salpeter, Kohle und Schwefel die größte Treibkraft entwickeln.

Eine Mischung aus 1 Aeq.	Salpeter ..	1264	66,0
1 „	Schwefel ..	200	10,5
6 „	Kohle	450	23,5
		1914	100,0

giebt $(KO+NO^5)+S+6C=KS+N+6CO$;

also 14 Vol. Gas. Diese berechnete Menge des Gases wird aber beim Verpuffen des Gemenges nicht gebildet, weil ein großer Theil der Kohle unverbrannt bleibt; auch ist die dabei entwickelte Hitze nicht so sehr bedeutend.

Eine größere Treibkraft übt das folgende Gemenge:

1 Aeq.	Salpeter...	1264	74,8
1 „	Schwefel...	200	11,9
3 „	Kohle.....	225	13,3
		1689	100,0

man hat dann: $(KO+NO^5)+S+3C=KS+N+3CO^2$;

dies entwickelt also 8 Vol. Gas.

Das Volum des Gases, was von 1 Vol. dieses Gemenges entwickelt wird, läßt sich annähernd berechnen. Wenn wir annehmen, daß das Gemenge dasselbe Volum einnimmt, wie ein gleiches Gewicht Wasser, so wird sich aus 1689 Gr. des Gemenges oder aus einem Volum von 1,689 Liter entwickeln: 175 Gr. Stickstoff oder 139,2 Liter Stickgas und 825 Gr. oder 417,3 Liter Kohlensäuregas, im Ganzen also 556,5 Liter Gas. Bei 0° und 760^{mm} Druck wird also das Volum des entwickelten Gases das 329fache von dem des Gemenges betragen.

§ 623. Die zahllosen Versuche, die in allen Ländern angestellt sind, um auf empirischem Wege die besten Verhältnisse der Bestandtheile des Schießpulvers ausfindig zu machen, haben erwiesen, daß jene nicht bedeutend von der eben theoretisch aufgestellten Zusammensetzung abweichen darf.

In Frankreich wendet man drei verschiedene Verhältnisse oder dreierlei sogenannten Pulversatz an:

Militärpulver	Salpeter	75,0
	Schwefel	12,5
	Kohle	12,5
		100,0
Jagdpulver	Salpeter	76,9
	Schwefel	9,6
	Kohle	13,5
		100,0
Minenpulver	Salpeter	62,0
	Schwefel	20,0
	Kohle	18,0
		100,0

Preußisches Militärpulver enthält:

	Salpeter	75,0
	Schwefel	11,5
	Kohle	13,5
		100,0

Englisches und österreichisches Militärpulver:

	Salpeter	75,0
	Schwefel	10,0
	Kohle	15,0
		100,0
Schwedisches Militärpulver:	Salpeter	75,0
	Schwefel	9,0
	Kohle	16,0
		100,0
Chinesisches Pulver	Salpeter	75,7
	Schwefel	9,9
	Kohle	14,4
		100,0

Hier zeigt sich nur bei dem französischen Minenpulver eine wesentliche Abweichung von den obigen theoretischen Verhältnissen, was indessen darauf beruht, daß dies Pulver keine so sehr große Treibkraft zu haben beruht; da ferner vom Jagdpulver von der Regierung eine bedeutende Abgabe erhoben wird, so sucht man das Minenpulver so zu bereiten, daß es nicht als Jagdpulver dienen kann. Jenes hat nämlich eine viel geringere Treibkraft und beschmutzt die Gewehre sehr bald bedeutend.

§ 624. Je nach dem besonderen Zwecke muß das Schießpulver verschiedenen Anforderungen entsprechen. Ist das Pulver gar zu explodirend, so wirkt es bei der augenblicklichen Explosion der Ladung sehr heftig auf die Wände des Geschützes, was dann leicht zersprengt wird. Ist das Pulver aber nicht explodirend genug, so kann der Schuß leicht schon abgeschossen werden, ehe noch die ganze Ladung verbrannt ist und ein Theil der letzteren verbrennt also ganz nutzlos. Am besten eignet sich für ein gewisses Geschütz dasjenige Pulver, was vollständig in der Zeit verbrennt, die ein Projectil braucht, um die Seele des Geschützes zu durchlaufen, so daß jenes Projectil die volle Wirkung der Treibkraft nicht augenblicklich, sondern allmählig empfängt. Es ergiebt sich danach, daß die Beschaffenheit des Pulvers nach der Natur des Geschützes, wofür es bestimmt ist, sehr verschieden sein muß. Wenn man auch das nämliche Verhältniß der Bestandtheile beibehält, so fällt doch das Pulver sehr verschieden aus, je nachdem man eine mehr oder minder stark gebrannte Kohle anwendet, oder die Masse mehr oder weniger dicht macht, oder das Korn verschieden fein wählt.

Bevor wir das Verfahren bei der Fabrikation der verschiedenen Pulversorten beschreiben, wollen wir die Vorbereitung der Bestandtheile etwas näher angeben.

Auswahl und Zubereitung der Rohstoffe.

§ 625. Salpeter. — Man verwendet zur Pulverfabrikation den raffinirten Salpeter, dessen Darstellung oben (§ 450) angegeben ist; er ist so gut wie rein, selten enthält er mehr als 2—3

Tausendtel Kochsalz. Er wird, so wie er aus den Raffinerien kommt, in sehr kleinen Krystallkörnern angewandt.

§ 626. Schwefel. — Der gereinigte Stangenschwefel wird zu einem unfühlbaren Pulver gemahlen. Dies geschieht in Holzfässern (Fig. 365 und 366), die innen mit hölzernen Längsleisten

Fig. 365.

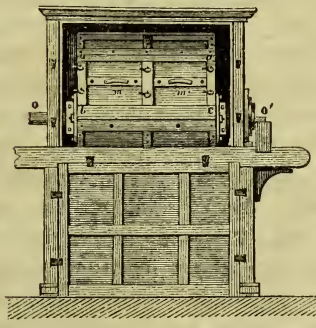


Fig. 366.

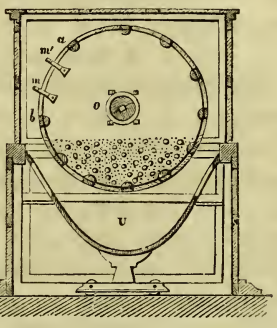


Fig. 367.

a, b versehen sind. Diese Fässer oder Trommeln sind cylindrisch etwa 1,1 Meter lang und 1,15 Meter im Durchmesser. Mittelst der eisernen horizontalen Achse OO′ lassen sie sich in rotirende Bewegung setzen. Durch eine Thür abcd, die mit zwei eisernen Handhaben mm′ versehen ist, läßt sich der Schwefel hineinbringen. Das Pulverisiren erfolgt dann bei der Drehung der Trommel mittelst kleiner Bronzekugeln, von 5—8 Millimeter Durchmesser. In jedes Faß kommen 150 Kilogr. von jenen Kugeln und 30—40 Kilogr. Schwefel, worauf man das Faß 6 Stunden lang rotiren läßt. Der Schwefel wird dadurch zum feinsten Pulver zermalmt. Um ihn auszuleeren, nimmt man die Thür des Fasses ab und hängt dafür eine ähnliche Thür abcd (Fig. 367) ein, deren Füllung statt von Holz von einem Drahtgeflechte gebildet wird. Man läßt das Faß, mit dieser neuen Thür versehen, 5—6 Umdrehungen machen; das Schwefelpulver fällt dann durch das Drahtgeflecht

heraus, während die Metallkugeln zurückgehalten werden. Der Schwefel wird in großen Fässern aufgefangen, die unter die Pulvertrommel gestellt werden.

Der Schwefel wird dann durch Beuteln auf ähnliche Weise gesiebt, wie das Mehl, wodurch das feine Pulver nicht bloß von den gröberen Schwefeltheilchen gesondert wird, sondern auch von den Sandkörnchen, die sonst bei der Pulverfabrikation zu großen Unglücksfällen Anlaß geben könnten. Der Pulverbeutel besteht aus einem 2—3 Meter langen Cylinder von 1 Meter Durchmesser, dessen Gestell aus Holz besteht und mit sehr dichtem Seidenzeug überzogen ist. Dieser Cylinder wird mit seiner Achse in einem viereckigen Kasten aufgehängt, der während des Beutelns ganz geschlossen ist, um allen Verlust durch Stäuben zu vermeiden. Er ist in der Richtung seiner Achse schwach geneigt; an dem höher liegenden Ende läßt sich das zu siebende Schwefelpulver durch einen großen Mühltrichter in den Cylinder füllen; an diesem oberen Ende befindet sich auch eine Handhabe, mittelst deren ein Arbeiter den Beutelcylinder dreht. Indem der Schwefel bei der Rotation allmählig zum tieferen Ende des Cylinders hinabgeleitet, wird er gesiebt; die gröberen Theile sammeln sich am unteren Ende; sie werden von Zeit zu Zeit ausgeleert und wieder in die Pulverisirtrommel gebracht; das feine gebeutelte Schwefelmehl wird aus dem Holzkasten mit hölzernen Schaufeln in Fässer gefüllt und zur Pulvermischung abgeliefert.

§ 627. Kohle. — Die Auswahl der zur Pulverfabrikation bestimmten Kohle erfordert besondere Sorgfalt. Nicht alle Holzarten eignen sich zur Bereitung dieser Kohle; leichte und weiche Hölzer sind vorzuziehen; sie liefern eine zerreibliche, poröse Kohle, die wenig Asche hinterläßt.

Das hiezu am meisten geschätzte Holz liefert der Faulbaum (Rhamnus frangula) und der Spindelbaum (Evonymus europaeus u. a); man wendet auch Pappelholz und Kastanienholz (Castanea vesca) dazu an; Hanfstengel und die Hanfabfälle liefern ebenfalls eine Kohle von guter Beschaffenheit.

In Frankreich wendet man ausschließlich Faulbaumholz an, und zwar wählt man vorzugsweise die Aeste von 15—20 Millimeter

im Durchmesser, jedoch benutzt man auch dickere Zweige, die dann aber vorher gespalten werden. Jedenfalls muß die Rinde vorher abgeschält werden, weil sie zu viel Asche liefert. Die Aeste werden in Stücke von 1,5 bis 2 Meter geschnitten, woraus man dann Bündel von 12—15 Kilogr. bildet.

Die Verkohlung geschieht nie nach der gewöhnlichen Art in Meilern, sondern entweder in Gruben oder in Cylindern.

§ 628. Verkohlung in Gruben. — Die Gruben werden im Boden angelegt und innen mit Ziegelsteinen ausgemauert; sie sind cylindrisch von 1,5 Meter Durchmesser bei 1,2 Meter Tiefe. Man schichtet das in Stücke von 0,30 Meter Länge geschnittene Holz so auf, daß der Haufen einige Decimeter aus der Oeffnung der Grube hervorragt. Mittelst einer Oeffnung im unteren Theile der Grube läßt sich der Haufen unten anzünden. So wie sich das Feuer verbreitet, regulirt man durch Aufheben der Zweige mittelst einer Gabel die Verbrennung so, daß sie sich gleichmäßig durch den ganzen Haufen verbreitet. Der Haufen sinkt allmählig zusammen, worauf man von neuem Holz hinzufügt, um die Grube stets voll zu erhalten. Wenn sich dann keine Flamme mehr zeigt, so läßt man einen Deckel aus dickem Eisenblech auf die Grube nieder, die dadurch luftdicht verschlossen wird. Die Verkohlung wird so bei Abschluß der Luft vollendet. Nach 3—4 Tagen, wo dann alles erloschen nnd vollständig erkaltet ist, öffnet man die Grube und schaufelt die Kohle heraus, die dann mit größter Sorgfalt verlesen wird. Die nicht hinlänglich gebrannte Kohle wird ebenso wie die zu stark gebrannte Kohle beseitigt; beide würden ein schlechtes Pulver geben. Die richtig beschaffene Kohle wird sogleich verarbeitet, weil ihr ein längeres Liegen an feuchter Luft merklich schadet.

Bei dieser Verkohlung giebt das Holz 18 bis 20 Procent Kohle.

§ 629. Verkohlung in Cylindern. — Die Verkohlung in Cylindern liefert eine reichlichere Ausbeute, als das vorige Verfahren; auch fällt hier das Produkt gleichförmiger aus, weil sich das Feuer beliebig regeln und die Verkohlung hemmen läßt, sobald die Kohle auf den richtigen Punkt gekommen ist.

Die Cylinder C, C′ (Fig. 368 und 369) werden zu zweien in einen Ofen gelegt; gewöhnlich stehen 12 Oefen in einer Reihe in demselben Gemäuer. Die Cylinder sind aus Gußeisen, 2 Meter

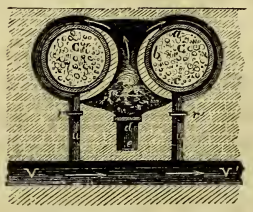


Fig. 368.

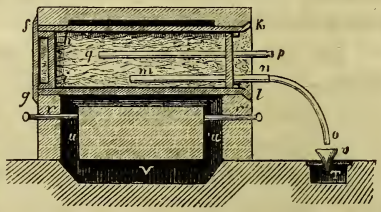


Fig. 369.

lang und etwa 0,70 Meter im Durchmesser. Auf einer Seite sind diese Cylinder mit einem gußeisernen Deckel versehen, der 4 runde Oeffnungen hat, worin 4 Eisenblechröhren befestigt sind, wie qp, mn. Drei von diesen Röhren werden außen mit einem Holzstöpsel verschlossen. Sie dienen, um Holzstäbchen in den Cylinder hinein und beliebig heraus bringen zu können, um den Gang der Verkohlung zu beobachten. Das vierte offen gelassene Rohr gestattet den entwickelten Gasen einen Ausweg. An seine Oeffnung paßt man ein gebogenes Kupferrohr no an, welches über dem Trichter v mündet; letzterer öffnet sich über einem geschlossenen horizontalen Canale T, welcher längs der Oefen fortläuft und in den Zug des Ofens ausläuft.

Das Brennmaterial ruht auf dem Roste d, Rauch und Flamme steigen zwischen den beiden Cylindern auf, umspielen sie in ihrem ganzen Umfange und ziehen sich durch die senkrechten Kanäle u und u′ in einen horizontalen Kanal VV′, der sich unter allen Oefen hinzieht und in einen Schornstein leitet, der in der Mitte dieses Arbeitsraumes steht. Die Schieber r, r′ in den vertikalen Kanälen u, u′ gestatten die erforderliche Regulirung des Feuers um die Cylinder. Der dem Feuer am meisten ausgesetzte Theil der Cylinder abc wird einige Centimeter dick mit einem Beschlage von gestoßenen Dachziegeln und von Thon überzogen. Die höchste Temperatur wirkt also auf den Deckel der Cylinder, was für den guten Gang der Arbeit sehr zweckmäßig ist.

Die Cylinder werden völlig mit den 1,5 Meter langen Holzstäbchen angefüllt, worauf der bewegliche Boden fghi eingesetzt wird. Dieser Boden aus Eisenblech ist doppelwandig; der Zwischenraum wird mit Asche gefüllt; in die Blechröhren pq u. s. w. werden Probirstäbchen gesteckt.

Man fängt dann an auf dem Roste zu feuern, am besten mit Torf. Erst nach 5—6 Stunden beginnt die Zersetzung lebhaft. Die Menge und Farbe des aus dem Rohr no entweichenden Rauches läßt über den Gang der Arbeit urtheilen. Glaubt man, daß die Verkohlung vorrückt, so nimmt man die Probirstäbchen heraus und beurtheilt nach ihrem Ansehen, ob die Zersetzung in den verschiedenen Theilen des Cylinders zweckmäßig vor sich geht. Sieht man, daß sie ungleich fortschreitet, so schiebt man das Feuer auf dem Roste dorthin, wo die Verkohlung noch zurück ist. Auch mittelst der Schieber r, r' läßt sich das Feuer regeln. Nach 11—12 Stunden entwickelt sich aus dem Rohr no kein Dampf mehr, wo dann die Arbeit beendigt ist. Man schiebt alle Züge des Ofens zu und die Verkohlung vollendet sich von selbst. Am andern Morgen kann man die Kohlen herausnehmen.

Bei diesem Verfahren liefert das Holz 35 — 40 Procent Kohle. Sie wird dann mit der Hand verlesen, indem man sie in Stücke bricht.

Die zum Jagdpulver bestimmte Kohle wird nicht sehr stark verkohlt, sondern noch braun aus dem Ofen gezogen. Zum Militärpulver wird sie schwarz gebrannt. Die braune Kohle würde für die Geschütze ein Pulver liefern, was zu heftig verpufft und deshalb leicht sprengend wirkt.

Fabrikation des Pulvers.

§ 630. Von den verschiedenen Fabrikationsverfahren sind die hauptsächlichsten folgende:

1. Die Arbeit in Stampfen;
2. Die Arbeit in Tonnen und mit der hydraulischen Presse; das sogenannte Revolutionsverfahren;

3. Die Arbeit in Mühlen;
4. Champy's oder das Berner Verfahren, welches das rundkörnige geschliffene Pulver liefert.

1. Die Arbeit in Stampfen.

§ 631. Das älteste Verfahren der Pulverfabrikation ist das der Stampfen; es liefert gute Pulversorten; in Frankreich wird es noch in den Militärpulverfabriken angewandt.

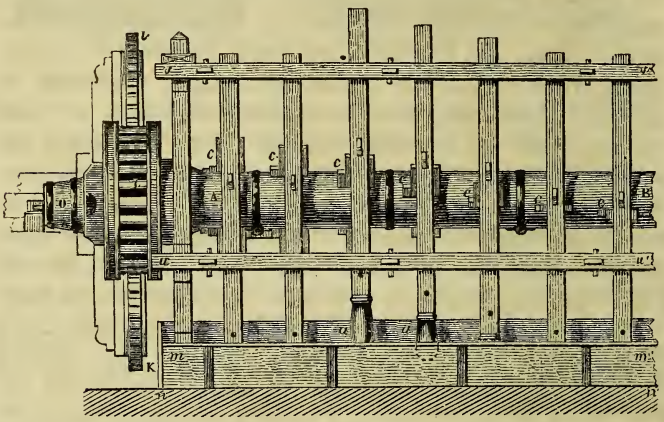


Fig. 370.

Eine Stampfbatterie (Fig. 370) besteht meist aus zwei parallelen Reihen von zehn Stempeln, von denen jeder einzelne in einem besonderen Mörser stampft. Die Stempel bestehen aus viereckigen hölzernen Pfählen, die etwa 2,5 Meter Länge und 0,10 Meter Seite haben und in ein cylindrisches Ende auslaufen, was in eine bronzene birnenförmige Hülse a befestigt ist. Das Gewicht eines Stempels beträgt etwa 40 Kilogramm.

Die Mörser sind in einem viereckigen Eichenklotze von 0,60 Meter Seite ausgehöhlt. Man giebt ihnen die in Fig. 372 bezeichnete Form. Die durch den Stoß des Stempels an der inneren Wand des Mörsers emporgeworfene Masse fällt in Folge der dem Mörser gegebenen Form wieder auf seinen Boden herab.

In dem zum Mörser ausgehöhlten Eichenklotze müssen die Fasern des Holzes nothwendig der Länge nach gerichtet sein; das Holz bietet aber in dieser Richtung dem Stoße wenig Widerstand und der Boden des Mörsers würde bald durch die Stempelstöße verdorben sein, wenn man nicht diesem Uebelstande zuvorkäme. Zu diesem Zwecke nimmt man aus dem Boden jedes Mörsers ein Stück heraus und setzt dafür ein kleines aufrecht stehendes Holzstück Z ein, was gehörig zugeschnitten ist.

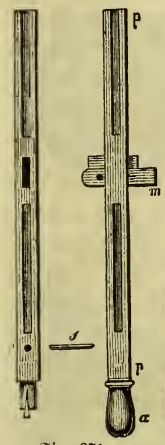


Fig. 371.

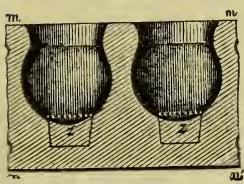


Fig. 372.

Jede Stempelreihe wird durch eine besondere Welle OAB, die mit Zapfen C (Fig. 370) versehen ist, in Bewegung gesetzt. Die beiden parallelen Wellen greifen mittelst zweier hölzerner Zahnräder L in das hölzerne Zahnrad IK vom Wellbaume des Wasserrades, wodurch alles in Bewegung gesetzt wird. Während das Wasserrad eine Umdrehung macht, dreht sich die Welle OAB viermal um ihre Achse. An jedem Stempelpfahle befindet sich ein Ansatzstück m (Fig. 371), an dem der Stempel durch die Zapfen C der Welle aufgehoben wird. Diese Zapfen sind auf der Welle in einer Schneckenlinie angeordnet, so daß stets die gleiche Zahl von Stempeln emporgehoben wird und die Maschine stets gleich belastet bleibt. Die horizontalen Querbalken uu', vv', regeln die Bewegung der Stempel. Der untere Querbalken uu' dient auch dazu, die Stempel empor zu halten, wenn der Arbeiter in den Mörsern zu thun hat. Zu dem Zwecke hebt der Arbeiter den Stempel in die Höhe, so daß das Loch o über den Querbalken uu' gelangt; in dies Loch o greift dann der im Querbalken befestigte Pflock s.

Der Mischungssatz für jeden Mörser beträgt 10 Kilogr. Man hat 1,25 Kil. Kohle in Stücken genau abgewogen, und ebenso besonders 7,50 Kil. Salpeter und 1,25 Kil. Schwefel.

Die Kohle kommt zuerst in den Mörser mit 1 Liter Wasser

benetzt; durch Ausziehen des Pflockes s läßt man nun die Stempel herab und eine halbe Stunde arbeiten; worauf man sie wieder einstellt, um Schwefel und Salpeter zuzusetzen. Man mischt alles mit den Händen, setzt ½ Liter Wasser zu und mengt von neuem. Wenn die Stempel wieder einige Minuten gearbeitet haben, erkennt der Arbeiter, ob die Masse richtig beschaffen ist. Bei hoher äußerer Temperatur wird oft ein nochmaliger Zusatz von Wasser erforderlich.

Nach halbstündigem Stampfen schreitet man zum ersten Umfüllen, wodurch die Masse aus einem Mörser in den anderen kommt. Nachdem die Stempel wieder eingehängt sind, thut der Arbeiter mittelst einer kleinen kupfernen Schaufel (Fig. 373) die Masse des ersten Mörsers in ein Holzkästchen; aus dem zweiten Mörser kommt nun die Masse in den ersten, aus dem dritten in den zweiten u. s. w. In den fünften ausgeräumten Mörser kommt die aus dem ersten genommene Masse. Da jeder Arbeiter 5 Mörser zu besorgen hat, so erfordert eine Stampfbatterie 4 Mann zum Dienste.

Fig. 373.

Man läßt nun die Stampfe wieder eine Stunde arbeiten, worauf die zweite Umfüllung, ganz wie das erste Mal, vorgenommen wird. Die Arbeit geht so 12 Stunden fort; alle Stunde wird umgefüllt. Erforderlichen Falls wird die Masse von Zeit zu Zeit benetzt, so daß sie beständig den gehörigen Feuchtigkeitsgrad besitzt. Nach dem letzten Umfüllen läßt man die Stempfe 2 Stunden gehen, um der Masse Consistenz zu geben.

Sie hat während dieser 14 Stunden etwa 30,000 Stempelstöße erhalten. Diese Zahl hat sich als nothwendig herausgestellt, wenn das Pulver die gehörige Festigkeit haben soll Allemal wenn man sie zu verringern versucht hat, erwies sich das erhaltene Pulver zu wenig fest, so daß es die Transporte nicht vertragen konnte.

§ 632. Die Masse wird jetzt in hölzernen Behältern, in Tienen, in die Körnkammer geschickt.

Durch das Körnen wird die aus der Stampfe kommende

Masse in Körner von bestimmter Größe geformt. Hiezu dient eine Art von Sieb (Fig. 374), von 0,60 Meter Durchmesser, dessen Boden ein Leder bildet, in dem sich zahlreiche gleichgroße Löcher befinden. Man hat verschiedene Siebe der Art. Das gröbste Sieb hat Löcher von 5—10^{mm} Durchmesser; im Kornsiebe für Kanonenpulver haben die Löcher 4^{mm} und für Musketenpulver nur 2^{mm} Durchmesser.

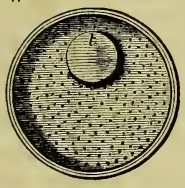


Fig. 374.

Ringsumher in der Werkstatt an den Wänden sind hölzerne Tröge angebracht (Fig. 375), die ihrer Breite nach mit Leisten überlegt sind, worauf der Arbeiter sein Sieb stellt.

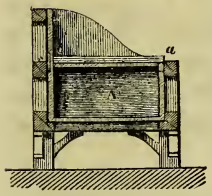


Fig. 375.

Die zu körnende Masse kommt zuerst auf das gröbste Sieb, was auf der Leiste ab stehend, vom Arbeiter stets horizontal hin und her gerüttelt wird; um auch die gröberen Stücke durchs Sieb gehen zu lassen, legt man eine linsenförmige Scheibe von hartem Holze t (Fig. 374), den sogenannten Läufer, in das Sieb. Der Läufer hat 21 Centimeter im Durchmesser, im Mittelpunkte etwa 55, und am Rande nur 45 Millimeter Dicke. Bei der Bewegung des Siebes bewegt sich der Läufer dann fortwährend der Peripherie entlang und drückt die Masse durchs Sieb.

Die durchgesiebte Masse kommt nun, je nachdem man Kanonen- oder Musketen-Pulver machen will, in das eine oder das andere Kornsieb mit dem Läufer. Will man das Kanonenpulver abscheiden, so siebt man das feinere Pulver durch das Musketen-Kornsieb ohne Läufer ab. Das mit Staub gemengte Musketenpulver wird durch ein noch feineres Sieb von dem Staube geschieden; aus diesem kann man durch ein passendes Sieb auch noch einiges Pulver gewinnen, was feinkörniger als das Musketenpulver ist und als Jagdpulver verkauft werden kann. Der feine Staub wird, mit etwas Wasser befeuchtet, wieder zusammengestampft und gekörnt.

§ 633. Die so erhaltenen Pulverkörner bilden kleine eckige

Stücke. Man trocknet sie entweder an der Luft oder in geheizten Trockenräumen.

An der Luft kann das Trocknen nur während der warmen Jahreszeit geschehen. Das feuchte Pulver wird auf Tischen, die mit Leinen überzogen sind, 3—4 Millim. dick ausgebreitet und auf der Südseite einer Mauer in die Sonne gestellt. Von Zeit zu Zeit wird das Pulver mit einer Krücke umgewendet; auch schiebt man wohl alles Pulver auf einem Tische in einen Haufen zusammen und breitet es aufs Neue aus. Dies Trocknen geht aber schon im Frühjahr und Herbst sehr langsam vor sich.

In geheizten Trockenräumen geht das Trocknen regelmäßiger von Statten. Das feuchte Pulver wird auf Leinewand dünn ausgebreitet, die über hölzerne Kästchen ausgespannt ist, durch die ein warmer Luftstrom hindurch in ein Kamin zieht. Die Luft wird durch lange Röhren erwärmt, die sich in den hölzernen Schränken ausbreiten und beständig von heißem Wasser durchströmt werden.

Die Schnellpulverfabrikation.

§ 634. Dies Verfahren wurde befolgt, wenn man in kurzer Zeit eine große Menge Pulver bereiten wollte. Da es aber Pulver von geringerer Qualität liefert, so wird es jetzt nicht mehr angewandt.

Man pulverte zuerst den Salpeter für sich, und ein Gemenge von Schwefel und Kohle für sich in Tonnen mit Bronzekugeln. Die drei in gehörigem Verhältnisse gemengten Substanzen wurden darauf in Tonnen mit zinnernen Kugeln gehörig gemengt.

Es wurde nun eine nasse Leinwand über eine quadratische Kupferplatte gelegt. Ein Holzrahmen umgab das Ganze; dieser wurde mit der obigen Mischung gefüllt; der Rahmen wurde fortgenommen und das Gemenge mit einer nassen Leinewand bedeckt. Auf diese legte man wieder eine Kupferplatte, eine nasse Leinewand, dann den Rahmen und schüttete diesen wieder voll mit den Gemengen u. s. w. Wenn so eine gehörige Schicht gebildet war,

so wurde das Ganze unter einer hydraulischen Presse stark gepreßt, so daß die Masse durch das Wasser in den leinenen Tüchern gleichförmig benetzt wurde.

Die so erhaltenen Kuchen wurden einige Zeit an die Luft gestellt, um etwas abzutrocknen, und darauf auf die gewöhnliche Weise gekörnt.

3. Die Pulvermühlen.

§ 635. In den Pulvermühlen wird in Frankreich das Jagdpulver, ein sehr festes Pulver besserer Qualität, fabricirt.

Man nimmt dazu:

Salpeter	80,0	oder	76,9
Schwefel	10,0		9,6
Kohle	14,0		13,5
	104,0		100,0

Kohle und Schwefel werden zuerst durch Drehen in Tonnen mit Bronzekugeln fein gepulvert, wie wir schon oben angegeben haben (§ 626). Da die Kohle schwieriger zu pulvern ist, so bringt man zuerst 21 Kil. ausgelesene rothbranne Kohle in die Tonne; nachdem sie 12 Stunden gedreht ist, setzt man 15 Kil. Schwefel in Stücken zu, worauf man die Tonne wieder 6 Stunden drehen läßt. Das unfühlbar feine innige Gemenge wird jetzt weiter behandelt, wie es oben beim Pulvern des Schwefels angegeben ist.

Das Gemenge jener beiden Substanzen wird, mit der gehörigen Menge Salpeter versetzt, wieder in eine Tonne gebracht, um alles innig zu mengen. Diese Mischungstonne dreht sich auf einer Achse, die innen von Eisen, außen von Holz ist; auf der Achse sind drei vertikale eichene Scheidewände befestigt, wodurch die Tonne in drei Abtheilungen zerfällt; 12 hölzerne, nach innen vorspringende Rippen halten jene Scheidewände in ihrer Stellung fest; diese Rippen sind mit einem Stück Rindsleder überzogen,

so daß sie einen Cylinder bilden, der auf seiner converen Oberfläche aus Leder besteht. Eine mit kupfernen Schrauben befestigte Thür gestattet die Substanz hinein und herauszubringen. Behufs der Mischung bringt man in die Tonne 60 Kil. Bronzekugeln von 5 Millim. Durchmesser und 26 Kil. vom Gemenge. Man läßt dann die Tonne 12 Stunden drehen, wobei sie 25 bis 30 Drehungen in der Minute macht. Um die Mischung herauszubringen, verfährt man wie oben, d. h. man hängt statt der dichten Thür eine andere ein, deren Füllung aus einem Metalldrahtnetze besteht.

Man bringt dann 50 Kil. der so erhaltenen innigen Mischung in einen hölzernen Trog, worin sie mit 1 Liter Wasser gesprengt wird und zwar mittelst einer Gießkanne mit sehr feinen Löchern, wobei die Masse beständig umgewandt wird. Im Sommer setzt man wohl die doppelte Menge Wasser zu. Hierauf kommt die Masse in die Mühlen.

Die Einrichtung der Mühlen besteht im Wesentlichen in zwei vertikalen Walzen M, M', aus Gußeisen (Fig. 376), 5500 Kil. schwer, die sich auf einer gußeisernen Platte AB bewegen; diese ruht auf einer massiven Mauerung. Der Durchmesser der Walzen beträge 1,5^{m}, ihre Dicke auf der Peripherie 0,5^{m}. Die horizontale Platte hat 2 Meter im Durchmesser. Durch jede Walze geht eine eiserne Achse CDC' hindurch, die einerseits im vertikalen gußeisernen Wellbaume EF, anderer-

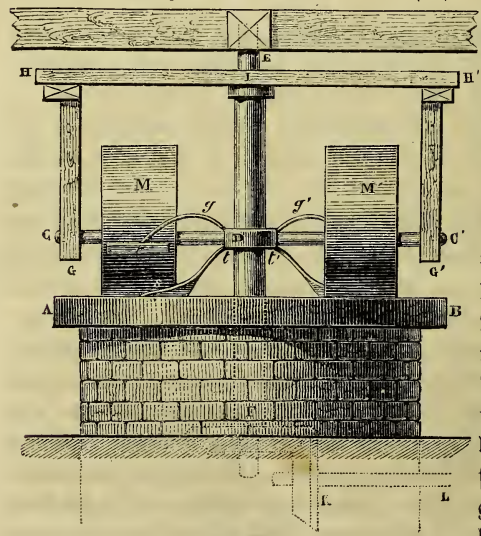


Fig. 376.

seits in dem Gebälk GHIH'G' liegt, welches letztere fest an den vertikalen Wellbaum EF befestigt ist. Ein horizontaler Wellbaum KL, der unter der Erde liegt und mit dem Wasserrade in Verbindung steht, setzt die vertikale Welle EF in Bewegung. Zwei kleine mit Kupfer belegte hölzerne Schaufeln s, s' sind mittelst der eisernen Arme t, t', an der beweglichen Welle befestigt; sie folgen den Walzen unmittelbar und schieben die seitwärts gepreßte Masse beständig wieder auf die Spur der Walze zurück. Die ebenfalls mit Kupfer belegten Abstreichbrettchen r, r' drücken sich an die Walzen und streichen von ihnen die anhängende Masse ab.

Man breitet zuerst 50 Kil. des benetzten Gemenges in einer Lage von gleichmäßiger Dicke auf der Platte AB aus, worauf man die Walzen gehen läßt, anfangs langsam, hernach schneller, so daß die Welle EF etwa 8 Umläufe in der Minute macht. So läßt man das Ganze etwa eine Stunde gehen. Durch die beim Mahlen entwickelte Wärme ist die Masse nun wieder trocken geworden, weshalb sie von neuem besprengt werden muß. Zu diesem Zwecke ist hinter der einen Walze ein Behälter V (Fig. 377) befestigt; dieser Behälter endigt mit einem horizontalen Rohr ab, welches fein Durchbohrt ist. Man thut 1 Liter Wasser in den Behälter; will man dann besprengen, so braucht der Arbeiter nur einen Hahn zu öffnen, der am vertikalen Rohr angebracht ist. Ohne die Walzen still stehen zu lassen, schiebt der Arbeiter mit einer kupfernen Schaufel die Masse wieder auf die Spur der Walze. Nachdem die Walzen wieder eine Stunde gegangen und dann eingestellt sind, wird die Masse noch einmal sorgfältig wieder auf die Spur geschoben, worauf man die Walzen wieder sehr langsam gehen läßt, so daß die Welle in 8 — 10 Minuten nur eine Umdrehung macht. Dabei verweilen die Walzen lange auf einer Stelle; sie drücken die Masse stark zusammen und geben ihr eine bedeutende Festigkeit. Der so erhaltene Kuchen wird dann gekörnt.

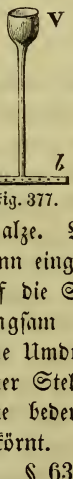


Fig. 377.

§ 636. Die Körnungsvorrichtung besteht jetzt im Wesentlichen in einem achteckigen Holzgestell AB (Fig. 378) von 2,5^{m} Durchmesser, welches horizontal an 8 Seilen aufgehängt ist. Im

Mittelpunkte des Gestelles befindet sich eine Oeffnung, in der mittelst einer hölzernen mit Kupfer ausgelegten Hülse die mehrmals

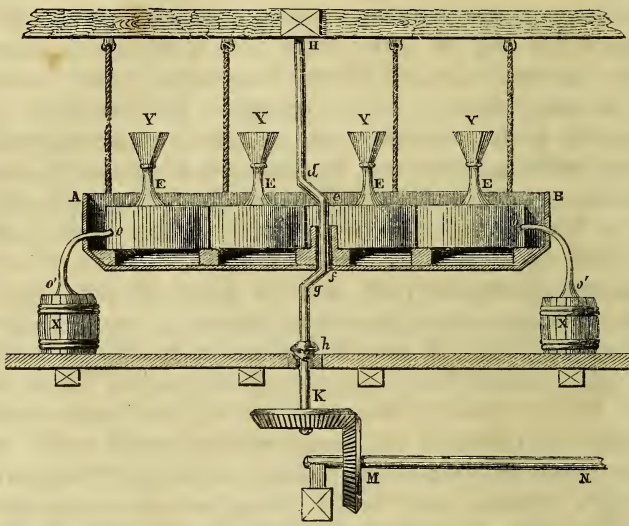


Fig. 378.

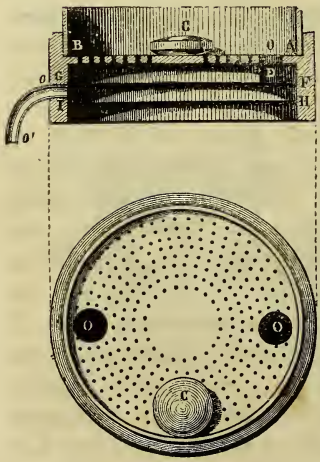


Fig. 379.

umgebogene eiserne Stange defgh, ein Theil der vertikalen Achse **KH**, befestigt ist. Diese Achse dreht sich mit ihrem oberen Ende **H** in einer Pfanne, die in einen starken Balken eingelassen ist, während ihr unteres Ende **K** mit einem horizontal gestellten Rade versehen ist, welches in ein vertikal gestelltes Rad eingreift, das sich auf der Achse **MN** befindet und das Ganze in Bewegung setzt. Wenn also die Achse **KH** gedreht wird, so muß dadurch auch dem ganzen Gestelle eine kreisförmige Bewegung ertheilt werden.

Auf dem Gestelle werden 8 Körnungsgefäße fest aufgestellt. Diese haben 3 verschiedene Abtheilungen (Fig. 379). Der obere Boden AB besteht aus einer Nußbaumplatte von 2 Centimeter Dicke, die in ihrer ganzen Oberfläche mit feinen, nach unten sich erweiternden Löchern durchbohrt ist. Auf dieser Platte ruht der 2 Kil. schwere Läufer C von Vogelbeerholz; auf zwei entgegengesetzten Punkten befinden sich in ihr zwei 1 Decimeter weite Oeffnungen, in denen zwei geneigte trogähnliche Kupferplatten befestigt sind, die mit ihrem unteren Ende auf dem zweiten Boden FG ruhen. Letzterer steht vom ersten Boden 3 Centimeter ab; er besteht aus einem Drathnetze, dessen Maschen die für das Korn des Jagdpulvers geeignete Weite haben. Wiederum 3 Centimeter unter dem zweiten Boden befindet sich ein dritter Boden HI aus Seidenstramin, um den Staub abzusieben.

Das Körnungssieb ruht mit seinem unteren Rande auf dem mit Leder überzogenen Gestelle; es ist oben mit Leinen bedeckt, an dem sich ein lederner Hals E befindet, um die Substanz einzufüllen. An der Seite der Siebe befinden sich zwei Oeffnungen o', o', mit ledernen Schläuchen versehen, um das Kornpulver in kleine geschlossene Fäßchen x, x', zu leiten.

Man füllt die Pulvermasse mittelst kleiner hölzerner Trichter Y, Y' in die Körnungssiebe und setzt dann die Maschine in Bewegung. Der im Siebe befindliche Läufer setzt sich auf der Holzplatte in kreisende Bewegung und zerdrückt die Masse, die durch die Löcher des Brettes AB auf das Drathsieb GF fällt. Das hinlänglich feine Korn geht durch das Sieb, aber das zu Grobe gelangt auf die geneigten Kupferplatten und steigt auf diesen in Folge der Kreisbewegung wieder auf die oberste Platte AB empor; wo es von neuem die Wirkung des Läufers erfährt; während sich dies in den beiden oberen Räumen wiederholt, so lange noch wieder etwas Grobes auf die obere Holzplatte zurückgelangt, wird von dem hinlänglich fein Gekörnten der Staub durch das Seidensieb abgesiebt. Dieser fällt auf den mit Leder überzogenen Boden des Gestelles, von wo ihn ein Lederschlauch in eine kleine verschlossene Kiste führt; das gereinigte Korn gelangt dagegen in

kleine geschlossene Fäßchen. So wie der Ton des Läufers angiebt, daß sich auf der oberen Holzplatte keine Masse mehr befindet, wird frisch nachgefüllt.

Der Staub wird in der Mühle noch einmal benetzt und gemahlen, und der erhaltene Kuchen wie vorher gekörnt.

§ 637. Das Jagdpulver muß endlich noch geschliffen werden, wodurch es glatt und glänzend wird, und an Dichtigkeit wie an Haltbarkeit zunimmt.

Dazu dient eine cylindrische hölzerne Tonne (Fig. 380) 2,7 Meter lang und 1,2 Meter im Durchmesser. Sie ist durch

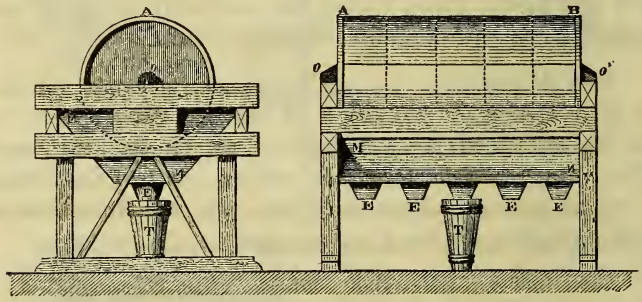


Fig. 380.

Scheidewände in fünf Kammern getheilt, deren jede einzelne mit einer besonderen Thür versehen ist. Die Tonne ist auf einer hölzernen Welle befestigt, wodurch sie mittelst eines Triebrades in Bewegung gesetzt werden kann. Innen sind diese Tonnen, wie die Mischungstonnen, mit 12 vorspringenden hölzernen Rippen versehen.

Unter der Tonne befindet sich ein großer Mühltrichter mit fünf den Kammern der Tonne entsprechenden Behältern, die in ein ledernes Trichterrohr auslaufen, wodurch die Masse in ein untergesetztes Fäßchen geleitet wird. Man füllt in jede Kammer 100 Kilogr. Kornpulver, worauf man die Tonne 12 Stunden lang rotiren läßt.

Die Pulverkörner schleifen sich dann aneinander, so wie an den Holzrippen, ab und verlieren alle scharfen Ecken und Kanten. Man läßt die Tonne dann noch 24—28 Stunden schneller rotiren. Das geschliffene Pulver wird nun herausgenommen und auf gewöhnliche Art getrocknet.

Das Schleifen giebt dem Pulver eine größere Dichtigkeit, doch verringert es seine Entzündlichkeit, weshalb man auch das Schleifen nicht zu weit fortsetzen darf, sondern lieber einstellt, sobald die Körner an der Oberfläche hinreichende Festigkeit erlangt haben, um nicht mehr durch den Transport verdorben und staubig zu werden.

§ 638. Ein noch besseres Jagdpulver erhält man, wenn man das auf die eben angegebene Art gekörnte Pulver nochmals feucht unter die Walze bringt und die wieder gemahlene Masse nochmals körnt. Nach dem Schleifen ist dies Pulver allen anderen Pulversorten vorzuziehen. Es ist das sogenannte Königspulver.

4. Fabrikation des runden Pulvers nach dem Berner Verfahren oder nach Champy.

§ 639. Das Minenpulver wird in Frankreich nach einem besonderen Verfahren fabricirt, was in Bern zuerst angewandt und mehrfach vervollkommnet in Frankreich von einem französischen Artillerieofficier, Champy, eingeführt wurde. Dasselbe Verfahren wird auch zur Fabrikation von Kanonen- und Musketen-Pulver angewandt.

Man verwendet zum Minenpulver die am stärksten gebrannten Kohlen, so wie alle die Stücke, die man als unbrauchbar für anderes Pulver zurückgelassen hat. Da es beim Minenpulver nicht so sehr auf Leichtentzündlichkeit ankommt, so können starkgebrannte Kohlen ohne Nachtheil zu seiner Darstellung angewandt werden.

Diese Fabrikation zerfällt in 6 Operationen: Pulverisiren, Mischen, Körnen, Sieben, Schleifen und Trocknen.

Das Pulverisiren der Materialien geschieht in eisernen Tonnen mittelst Broncekugeln, ganz wie es bei den Pulvermühlen bereits beschrieben ist; nur bedient man sich hier, wegen größerer Härte der Kohle, schwererer Kugeln; nämlich 60 Kilogr. von 4,5 Millim. Durchmesser und zugleich 60 Kilogr. von 7—15 Millim. Durchmesser werden mit 30 Kilogr. Schwefel und 27 Kilogr. Kohle 4 Stunden gedreht, mit einer Geschwindigkeit von 25—28 Umdrehungen in der Minute.

Das auf diese Weise hinlänglich zur Composition vorbereitete Gemenge wird nun in 4 genau abgewogenen Portionen von 14,25 Kil. in 4 Fässer vertheilt, in jedes derselben thut man noch 23,25 Kil. Salpeter. Jedes Faß enthält also 37,5 Kil. Pulversatz, nämlich:

Salpeter	23,25	62,0
Schwefel	7,50	20,0
Kohle	6,75	18,0
	37,50	100,0

Behufs der Mischung dieser Ingredienzien, des sogenannten Pulversatzes, kommen je 37,5 Kil. mit 60 Kil. kupfernen Kugeln von 4,5 Millim. Durchmesser in lederne Mischungstonnen, die man 4 Stunden lang, 25—30 Umdrehungen in der Minute machen läßt, worauf das innige Gemenge zur Körnung kommt.

§ 640. Die zur Fabrikation des runden Korns angewandte Maschine (Fig. 381) besteht aus 2 großen Tonnen AEGB und

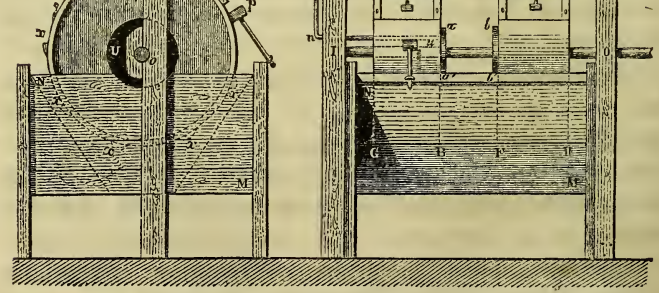


Fig 381.

CHFD aus Eichenholz, von 1,75 Meter Durchmesser und 0,63 Meter Höhe. Jede hat nur einen ganz einfachen Boden EB und CF; der gegenüberstehende Boden AG, wie HD, hat eine centrale Oeffnung KL von 0,6 Meter Durchmesser. Die beiden Tonnen sitzen auf einer gemeinschaftlichen eisernen Achse IO, welche in zwei, von zwei starken vertikalen Balken getragenen, kupfernen Lagern ruht.

Mittelst der zwei kupfernen Scheiben aa' und bb' ist die horizontale Achse IO mit dem vollen Boden EB und CF der Tonnen fest verbunden. Vier starke hölzerne Querleisten, wie AH, halten das ganze System unverrückbar fest. Jede Tonne hat eine Thüre von 0,35 Meter Breite und 0,60 Meter Länge, die durch vier kupferne Riegel geschlossen wird. Den ganzen Untertheil des Systems umgiebt ein großer Trog NM, der mit geneigten Kupferplatten bekleidet ist, und die durch Oeffnung der Thüren ausgeleerten Massen aufnimmt, um sie in untergestellte Fäßchen zu leiten.

Die Tonne AEGB dient zum Körnen, während die zweite CHFD zum Schleifen der Körner dient.

Die Körnungstonne, AEGB, ist außen mit 12 kleinen Zacken x, x, x besetzt, die während der Drehung einen kleinen hölzernen Hammer P aufheben und auf die Tonne schlagen lassen; er ist mit einem Seile an dem Troge N festgebunden. Durch dies Klopfen wird die Masse, die sich an den Wänden der Tonne festgesetzt hatte, wieder losgemacht. Etwas oberhalb der Achse mündet in die Körnungstonne ein Kupferrohr nu zum Besprengen der Masse. Es hat 4 Decimeter Länge und 2 Centim. im Durchmesser; seiner Länge nach ist es mit einer Reihe haarfeiner Löcher versehen; es communicirt vermittelst des gebogenen Kupferrohrs nms mit einer Druckpumpe. Diese Pumpe (Fig. 382) besteht aus dem

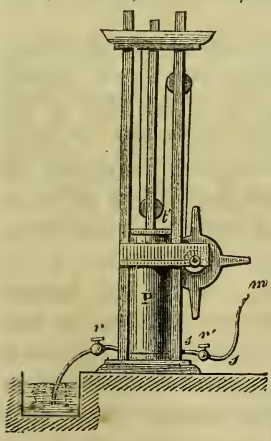


Fig. 382.

kupfernen Cylinder P, in dem sich ein genau passender Stempel aus demselben Metall bewegt; dieser ist mit seinem oberen Ende an dem Eisenstabe tt' befestigt, der sich zwischen zwei Holzstäben bewegt. Der Stempel steigt mittelst einer Kurbel und eines Seiles, welches über eine am Eisenstabe t' befestigte Rolle läuft. An seinem unteren Theile steht der Cylinder der Pumpe auf einer Seite mit einem Wasserbehälter, auf der anderen Seite mit dem Benetzungsrohr smnu in Verbindung. Zwei Hähne r und r' gestatten die Verbindung der Pumpe nach Belieben mit einem oder dem anderen Rohre herzustellen. Wenn man den Hahn r öffnet und den Stempel hebt, so füllt sich der untere Theil des Pumpenstiefels mit Wasser. Nach dem Schlusse dieses Hahns sinkt der Stempel im Cylinder herab und das Wasser wird aus dem Spritzrohr smnu hervorgepreßt.

Die Körnungstonne wird mit 100 Kilogr. schon gekörntem Pulver, dem sogenannten Kernpulver gefüllt, über dessen Entstehung gleich Näheres folgen wird. Während man die Tonne mit einer Geschwindigkeit von 10 Umdrehungen in der Minute in Bewegung setzt, wird die Masse zum ersten Male mit 5 Procent Wasser bespritzt. Dieses benetzt in Form eines sehr feinen Regens die stets erneuerte Oberfläche des Kernpulvers sehr gleichförmig.

Sobald dies geschehen ist, schüttet man 50 Kil. Pulversatz, so wie er aus den Mischungstonnen kommt, aber nur in Portionen von 1 Kilogr. durch die Oeffnung im Boden KL, in die Tonne, wobei man jede Portion ziemlich gleichförmig in ihr zu vertheilen sucht. Indem nun bei der rotirenden Bewegung die feuchten Kernkörner im trocknen Staube rollen, haftet dieser an ihrer Oberfläche, so daß dadurch jedes Korn in concentrischen Lagen wächst.

Nach dem Einbringen jener 50 Kilogr. wird wieder, wie das erste Mal, bespritzt und darauf wieder 50 Kil. Pulversatz in kleinen Portionen eingetragen. Nach einer Viertelstunde prüft der Arbeiter, ob aller Staub absorbirt ist, worauf er die Masse in die unter der Tonne aufgestellten Fässer entleert. Jede solche Operation dauert 35—40 Minuten.

§ 641. Das aus der Körnungstonne kommende Korn ist von verschiedener Größe und muß deshalb gesiebt werden.

Dazu dienen zwei lederne Siebe. Das Obersieb mit Löchern von 3,4 Millim. Durchmesser hält die zu dicken Körner und Stücke zurück; die hier durchgesiebten Körner gelangen auf das mit Löchern von 1,2 Millim. Durchmesser versehene Untersieb. Auf diesem bleibt das Korn von 1—2—3,4 Millim. zurück. Dies eignet sich zum Minenpulver und wird zur weiteren Behandlung zurückgesetzt. Die durch das Untersieb gegangenen Körner von weniger als 1,2 Millim. Durchmesser werden als Kern für die nächste Körnung aufgehoben. Beim Sieben einer jeden gekörnten Portion erhält man das Kernpulver in hinreichender Menge für die folgende Körnung. Bei der ersten Körnung kann man ein gewöhnliches eckiges Musketenpulver als Kern benutzen.

Die beim Sieben zurückgebliebenen zu dicken und unregelmäßigen Stücke werden nun mittelst des Läufers zerkleinert und als Kernpulver für die nächste Operation verwandt.

Das Minenpulver muß nun noch geschliffen werden, wodurch es sehr an Festigkeit gewinnt. Hierzu dient die zweite Tonne CHFD. Man läßt in ihr 200 Kilogr. gesiebtes Pulver 4 Stunden lang umdrehen. Eine direkte Probe muß dann entscheiden, ob das Korn die gehörige Festigkeit erlangt hat; man erkennt dies daran, daß ein bestimmtes Gewicht von dem geschliffenen Korn, etwa 60 Gr., einen Meßcylinder bis zu einer gewissen Höhe füllt, die man durch Erfahrung als der nöthigen Dichtigkeit des Pulvers entsprechend, erkannt hat.

Das geschliffene Pulver wird dann auf die gewöhnliche Weise getrocknet.

§ 642. Zur Fabrikation des rundkörnigen Militärpulvers befolgt man dasselbe eben angegebene Verfahren; doch nimmt man zur Mischung 75 Salpeter, 12,5 Schwefel und 12,5 Kohle. Ferner trennt man durch Sieben das Korn zwischen 1,2 und 2,1 Millim. Dicke von dem zwischen 1 und 1,2 Millim. dicken Korn; dieses feinere liefert das Musketenpulver, während jenes gröbere das Kanonenpulver giebt.

Die Pulverprobe.

§ 643. In den französischen Pulverfabriken wird das fertige Pulver einer Reihe von Versuchen unterworfen, um die physikalischen Eigenschaften und die Treibkraft jeder Pulversorte zu bestimmen.

Das Militärpulver muß folgenden Anforderungen entsprechen:

Das Korn muß eckig, hart, trocken und gleichförmig sein; es kann für Kanonenpulver zwischen 2,5 und 1,4 Millim. schwanken, für Musketenpulver zwischen 1,4 und 0,6 Millim. Es muß einem mäßigen Drucke widerstehen und keinen Staub zurücklassen, wenn man es aus der Hand gleiten läßt.

Die scheinbare Dichtigkeit des Pulvers wird mit einem besonderen Apparate, dem Gravimeter, bestimmt. Dieser ist ein Maßgefäß von genau 1 Cubikdecimeter Inhalt, was mittelst eines Klappentrichters gefüllt wird, aus dem das Pulver gleichförmig herausläuft. Das Gewicht eines nicht gehäuften Liters Pulver, was jenes Maß enthält, giebt die gravimetrische Dichtigkeit desselben. Für Militärpulver ist sie 0,82—0,83 Kil.

§ 644. Die Treibkraft des Pulvers wird sowohl mit dem Probemörser, als mit dem Flintenpendel bestimmt.

Der Probemörser ist ein gußeiserner Mörser (Fig. 383), dessen Achse 45° gegen den Horizont geneigt ist. Er hat 191,2 Millim. inneren Durchmesser. Mittelst eines gebogenen Trichters füllt man in die Kammer a 92 Gr. Pulver. Darauf kommt eine Broncekugel von 189,5 Millim. im Durchmesser, die 29,4 Kil. wiegt. Die Kugel muß dann wenigstens 220 Meter weit geschossen werden, wenn das Pulver für annehmbar erklärt werden soll.

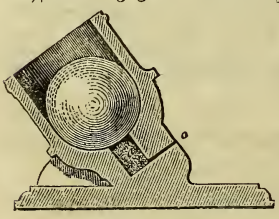


Fig 383.

§ 645. Das Flintenpendel (Fig. 384) besteht aus zwei Theilen, nämlich aus dem eigentlich sogenannten Flintenpendel AB und dem Recipienten, oder dem ballistischen Pendel, CD. Das Flintenpendel besteht aus einem Flintenlaufe ab gebildet,

der, an einem Eisenstabe befestigt, von dem eisernen Rahmen omn getragen wird. Dieser Rahmen hat an seinem oberen Ende zwei Schneiden, die eine horizontale Achse bilden und auf einem Lager

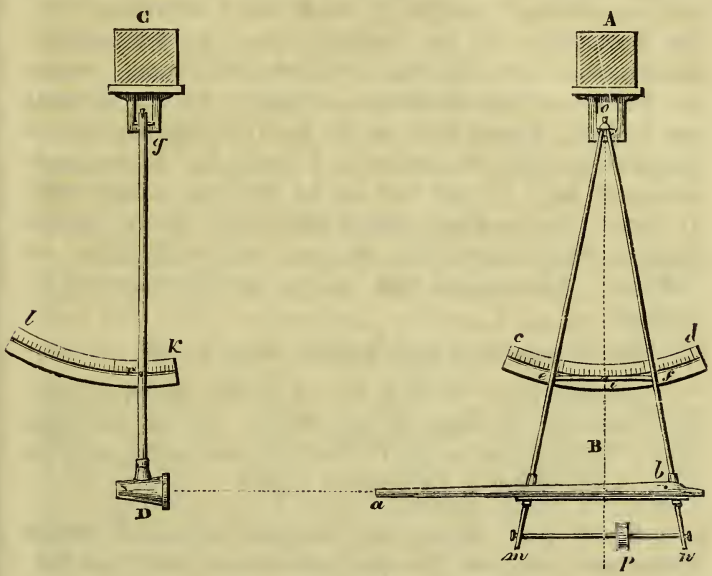


Fig. 384.

von Gußstahl spielen, so daß das ganze System ein frei schwebendes Pendel bildet. Unten befindet sich im Pendelrahmen eine Achse mn, auf der sich eine Bleimasse P verschieben läßt; diese horizontale Stange mn läßt sich in verschiedener Höhe aufstellen, Die Bleimasse wird nun in die Lage gebracht, wo der Oscillations-Mittelpunkt auf die Achse des Flintenlaufes und auf die durch den Schwerpunkt gelegte Vertikallinie zu liegen kommt. Das Flintenpendel trägt einen Stab i, der einen beweglichen Läufer auf dem getheilten Kreisbogen cd in Bewegung setzt. Dieser Läufer giebt also die Schwingungsgröße des Pendels an.

Das ballistische Pendel besteht aus der bronzenen conischen Hülse D, welche an dem eisernen Gestänge gh befestigt ist; dieses endigt oben in einer horizontalen Achse, die von zwei Schneiden

gebildet wird. Dieses System stellt also ein zweites Pendel dar, eben so beweglich, wie das erste. Die Aufhängungsachsen dieser Pendel müssen einander genau parallel sein. In die Hülse D wird eine Bleimasse gegossen, in der die Kugel aufgefangen wird. Ein kleiner Arm r an der Stange g bewegt auf dem getheilten Kreisbogen kl einen Schieber. Die Länge des Bogens, welchen der Schieber auf dem Kreisbogen durchläuft, also der Ausschlag des Pendels, ist das Maß für die Kraft, womit eine aus ab abgeschossene Kugel das Pendel in D traf. Der Schwingungsmittelpunkt dieses Pendels muß auf der Achse der conischen Hülse D liegen. Die der Kugel durch Explosion des Pulvers ertheilte Anfangs-Geschwindigkeit läßt sich dann aus dem Ausschlage des ballistischen Pendels, wie auch aus dem des Flintenpendels berechnen.

Das Gewicht eines jeden Pendels beträgt 25 Kil.

Der Flintenlauf ab wird mit 10 Gramm Pulver geladen, der Durchmesser der Kugel ist 16,3 Millim. Die aus den beiden obigen Beobachtungen abgeleitete Anfangsgeschwindigkeit muß sich dann zu 450 Meter in der Secunde ergeben.

Bei der Probe des Jagdpulvers nimmt man nur 5 Gramm Pulver zur Ladung, die Anfangs-Geschwindigkeit muß dann sein:

Bei gutem Jagdpulver . . . 330 Meter.
Bei bestem Jagdpulver . . . 350 „
Bei Königspulver . . . . . 375 „

Ganz analog dem Flintenpendel, hat man in verschiedenen Pulverfabriken Frankreichs ein Kanonenpendel eingerichtet, mit dem man direkt die Anfangs-Geschwindigkeit der Stückkugeln bestimmt.

§ 646. Von Zeit zu Zeit muß das Militärpulver auch noch einigen anderen Versuchen unterworfen werden, um seine Härte, seine Fähigkeit, den Transport zu ertragen, seine mehr oder weniger große Veränderlichkeit durch die Feuchtigkeit der Luft zu bestimmen.

Analyse des Schießpulvers.

§ 647. Die Analyse des Pulvers ist eine langwierige und schwierige Arbeit, wenn man dessen Bestandtheile qualitativ und quantitativ höchst genau bestimmen will. Zuerst bestimmt man das hygroskopische Wasser im Pulver aus seinem Gewichtsverluste nach mehrtägigem Stehen im luftleeren und trocknen Raume unter der Luftpumpe; oder man bestimmt den Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen des gewogenen Pulvers in einem Uförmig gebogenen Glasrohr in einem Strome trockner Luft bei einer Temperatur von 60 bis 70° (wie § 261 näher angegeben ist).

Man zieht dann das trockne Pulver mit kochendem Wasser aus, wodurch das salpetersaure Kali aufgelöst wird. Der Rückstand wird völlig ausgewaschen, auf dem Filter getrocknet und gewogen. Aus dem Gewichtsverluste des vorher gewogenen Pulvers ergiebt sich die Menge des Salpeters; das Gewicht des in Wasser Ungelösten ergiebt die Menge des Schwefels und der Kohle. Man bringt diesen Rückstand so vollständig wie möglich in ein Fläschchen, wägt es von neuem und behandelt es darin mit einer Mischung aus gleichen Volumen Aether und Kohlenfulfid. Die Kohle bleibt nun allein zurück; sie wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit jener Mischung gut ausgewaschen, getrocknet und wiederum gewogen. Die Gewichtsdifferenz giebt die Menge des Schwefels; letzteren kann man auch nach dem Verdunsten jener Lösung bei niedriger Temperatur direkt wägen. Die bei der Fabrikation des Pulvers angewandte Kohle ist aber kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält in Folge der unvollständigen Verkohlung stets eine beträchtliche Menge Wasserstoff und Sauerstoff. Da aber die Zusammensetzung der Kohle auf die Qualität des Pulvers von großem Einflusse ist, so ist es wichtig, ihre Bestandtheile genau zu kennen. Die Analyse dieser Kohle wird nach der Methode der gewöhnlichen organischen Elementar-Analyse (vergl. bei der Oxalsäure § 260) ausgeführt. Die Zusammensetzung einer sogenannten rothen (schwarzbraunen) Kohle, die zur Fabrikation des Jagdpulvers angewandt wird, ergab sich z. B. bei der Analyse folgender Maßen:

Kohlenstoff	71,42
Wasserstoff	4,85
Sauerstoff und Stickstoff	22,91
Asche	0,82
	100,00

§ 648. Der Gehalt des Pulvers an Schwefel läßt sich indessen auch direkt bestimmen. Man erhitzt 10 Gr. trocknes Pulver mit etwas Wasser und Salpetersäure zum Kochen, worauf man chlorsaures Kali in kleinen Portionen einträgt. Durch diesen Oxydationsprozeß wird der Schwefel in Schwefelsäure verwandelt. Man filtrirt die Lösung und fällt sie mit Chlorbaryum, worauf man klar absetzen läßt; nachdem die helle Lösung auf das Filter abgegossen ist, kocht man den Niederschlag etwas mit Chlorwasserstoff, um den etwa mit niedergefallenen salpetersauren Baryt auszuziehen (§ 536). Darauf wird der schwefelsaure Baryt auch auf jenes Filter gebracht, wohl ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen.

Auch kann man 10 Gr. trocknes Pulver mit seinem gleichen Gewichte von Salpeter und seinem 4 — 5fachen Gewichte von Chlornatrium mengen und in kleinen Portionen in einen erhitzten Platintiegel eintragen. Die Verbrennung geht ruhig von Statten, ohne daß von der Masse etwas fortgeschleudert würde. Man löst die geschmolzene Salzmasse in Wasser, übersättigt mit Chlorwasserstoffsäure und fällt dann mit Chlorbaryum.

Es ist auch vorgeschlagen, den Schwefel aus seinem Gemenge mit Kohle durch eine Lösung von Natriummonosulfuret oder auch von schwefligsaurem Natron auszuziehen; dies Verfahren ist aber nicht brauchbar, weil jene alkalischen Lösungen die Kohle stark angreifen, die an sie eine besondere Säure, Ulminsäure, abtritt.

§ 649. Oft wünscht man nur den Gehalt des Pulvers an Salpeter zu wissen, den man sehr einfach in folgender Weise bestimmen kann: Man zieht 50 Gr. Pulver mit 200 Gr. heißem Wasser aus und filtrirt die Lösung in einen Cylinder, der bis zu einem bestimmten Striche 500 Cub. Centim. faßt. Der Rück-

stand auf dem Filter wird dann so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis die Lösung im Cylinder 500 Cub. Centim. beträgt. Man kühlt die Lösung auf 15° ab, füllt so viel Wasser nach, als zur Ergänzung des Volums nach der durch die Abkühlung erfolgten Zusammenziehung nöthig ist, mischt die Lösung genau und taucht dann ein Aräometer in dieselbe, welches mit einer besonderen Skale versehen ist, an der man den Gehalt des Pulvers an Salpeter gleich nach Procenten ablesen kann. Diese Methode gestattet den Salpeter-Gehalt des Pulvers leicht bis auf ein halbes Procent zu bestimmen.

Kalk und Mörtel.

Baumaterialien.

§ 650. Die Baumaterialien lassen sich in natürliche und in künstliche unterscheiden. Nur die ersteren sollen hier betrachtet werden, die letzteren werden bei den aus Thon gebrannten Gegenständen vorkommen.

Im Allgemeinen leitet bei der Wahl von Bausteinen in jeder Gegend ihr Preis und ihr Vermögen, den zerstörenden Einwirkungen des Stoßes und der Reibung, des Regens und des Frostes zu widerstehen; oft müssen sie aber auch eine gewisse Leichtigkeit besitzen, sich leicht bearbeiten lassen und den Mörtel gut binden. Je nach den örtlichen Verhältnissen muß der Baustein noch besonderen Anforderungen entsprechen; so darf zur Aufführung von Mauern an der Seeküste nur ein solcher Stein gewählt werden, der der zerstörenden Wirkung des Meerwassers widerstehen kann, zu Grundmauerungen von Gebäuden in feuchtem Boden darf der Baustein nicht zur Salpeterbildung Veranlassung geben.

Ihrer chemischen Natur nach zerfallen die Bausteine in drei Klassen:

1. Steine, die aus kieselsauren Alkalien und Erden bestehen; von großer Härte und Festigkeit. Dahin gehören: Granit, Porphyr, gewisse Trachyte und Basalte. Diese werden, weil sie sich sehr schwer behauen lassen, nur seltener im behauenen Zustande verwandt, meistens nur für besondere Bauten, die eine sehr große Dauerhaftigkeit haben sollen, wie Trottoirs, Deiche am Seestrande u. s. w. Sie binden den Mörtel sehr schlecht. Da sie sich schön poliren lassen und oft hübsche Farben zeigen, so bedient man sich derselben oft zu größeren Kunstwerken, wie zu Säulen, Obelisken, zu Sockeln von Statuen.

Mehrere vulkanische Steine sind wegen ihrer Leichtigkeit bei großer Festigkeit sehr geschätzte Bausteine. So liefern gewisse Bimsteine und vulkanische Schlacken ein sehr leichtes vortreffliches Material zur Construction von Gewölben.

2. Quarzgesteine, die sich in allen geologischen Formationen finden, liefern auch oft gutes Material. Die Sandsteine sind hier von der größten Wichtigkeit. Die Grauwacke, der alte rothe Sandstein und der bunte Sandstein liefern sehr schöne Bausteine.

In der Umgegend von Paris finden sich in der Tertiärformation die unter dem Namen der Mühlsteine bekannten Quarzgesteine, die, obgleich sehr porös und leicht, dennoch sehr fest sind, so daß sie häufig zu Grundmauerungen benutzt werden, wo sie zugleich die Feuchtigkeit kräftig abhalten und in ihrer Masse keine Salpeterbildung zulassen.

3. Die Kalksteine liefern sehr schöne Bausteine. Der weiße Marmor, so wie mehrere farbige oder geaderte Kalksteine der Uebergangsformation werden zu Schmuckſachen und Kunstwerken benutzt.

Die schönsten Steine zum Behauen bieten die Kalksteine der Juraformation und der Tertiärformation; sie sind entweder dicht oder mehr oder weniger grobkörnig. Die dichten Kalksteine sind sehr hart und dauerhaft, nicht geneigt zur Salpeterbildung und einer schönen Politur fähig.

Der gewöhnliche Baustein von Paris ist ein Conchylienkalk der Tertiärformation, der sogenannte Grobkalk.

Auch die Kreideformation liefert einige sehr gute Bausteine. So wird z. B. im Inneren von Frankreich die Tuffkreide der Touraine sehr allgemein angewandt.

Der berühmte Travertin aus der Umgegend von Rom, der zu den meisten Denkmälern benutzt ist, ist ein Süßwasserkalk der Tertiärformation.

Die dichten Kalksteine lassen sich gleich benutzen, so wie sie aus dem Steinbruch kommen; manche andere mehr poröse Kalksteine sind, während sie gebrochen werden, bisweilen so wenig hart, daß sie sich leicht zerreiben lassen und erlangen erst nach längerem Liegen, nach Monaten oder selbst erst nach Jahren ihre volle Festigkeit.

Werden manche poröse Steine zu bald, nachdem sie gebrochen wurden, verbaut, so tritt leicht im Winter der Uebelstand ein, daß das in ihnen enthaltene Wasser während des Winters gefriert und dabei zahlreiche kleine Sprünge verursacht, die selbst so zunehmen können, daß der Kalkstein ganz zerreiblich wird. Einige sehr feinporige Kalksteine behalten diese üble Eigenschaften stets bei und müssen deshalb als Bausteine wohl vermieden werden. Diese zerfrierenden Steine erkennt man leicht auf folgende Art: Man hängt ein Stück Kalkstein an einem Faden in eine Auflösung von schwefelsaurem Natron, die eine gewisse Concentration besitzt. Nach einigen Stunden wird der Stein ein paar Tage in freier Luft aufgehängt; ist der Stein ein zerfrierender, so sieht man, wie sich in Folge der Krystallisation und Volumvermehrung des schwefelsauren Natron Stücke vom Steine ablösen. Die Salzlösung darf aber nicht gesättigt sein, denn eine solche würde auch die besten Steine in Folge der Krystallisation auflockern.

Wenn man geschichtete Gesteine als Bausteine benutzt, so werden dieselben bei Bauten wo möglich so gelegt, daß ihre ursprüngliche Schichtungsebene horizontal zu liegen kommt, weil sie einem Drucke, der senkrecht auf jene Ebene wirkt, viel besser widerstehen, als wenn er parallel dieser Ebene auf sie wirkt.

§ 651. Je nachdem die zum Bauen angewandten Steine mit mehr oder weniger ebenen Flächen genauer oder ungenauer an einander schließen, bedarf man zur Ausfüllung der Lücken einer

anfangs weichen, doch bald erhärtenden Zwischenlage, eines Mörtels. Bei glatt behauenen und eben geformten Steinen braucht diese Zwischenlage nicht bedeutend zu sein und es ist dann nicht von sehr großer Wichtigkeit, daß der Mörtel eine ganz besondere Festigkeit erlangt; wo aber größere Massen des Mörtels erforderlich sind, um zwischen rauhen oder selbst unregelmäßig geformten Bausteinen größere Lücken auszufüllen und die einzelnen Steine mit einander fest zu verbinden, da muß der angewandte Mörtel nach einiger Zeit hinlänglich fest und haftend sein, so daß er sich nicht ablöst, nur schwer zerreiben läßt und vom Wasser nicht weggespült wird.

Man unterscheidet deshalb je nach der besonderen Verwendung drei Arten von Mörtel:

1. Gewöhnlicher Mörtel, mit nicht hydraulischem Kalk.
2. Gewöhnlicher hydraulischer Mörtel.
3. Cämente oder hydraulische Mörtel für besondere Bauten.

Gewöhnlicher Mörtel mit fettem Kalk oder Luftmörtel.

§ 652. Wenn man einen Teig aus Kalk und Wasser an der Luft trocknen läßt, so bleibt eine zerreibliche und zersprungene Masse von Kalkhydrat zurück. Bringt man aber eine dünne Lage jenes Teiges zwischen zwei gut schließende und poröse Steine, so wird der größte Theil des Wassers im Teig von den Steinen eingesogen und die dünne Schicht Kalkhydrat wird fest und haftend. Dabei darf aber das Wasser des Teigs nicht zu rasch von den Steinen verschluckt werden, weil sonst kein fester und stark haftender Rückstand bleibt, aus diesem Grunde benetzt man den Stein, bevor der Kalkbrei aufgetragen wird. Der Kalk haftet da, wo er mit dem Stein in Berührung ist, viel besser, als in seiner eignen Masse; diese muß deshalb entweder nur sehr dünn sein,

oder man mengt den gelöschten Kalk mit seinem 2—3fachen Gewichte von Quarzsand oder mit irgend einem zerriebenen Steine und mengt dann das Ganze mit Wasser an. Jedes Sandkörnchen ist so von einer fest an ihm haftenden Kalkhülle umgeben, und die nahe bei einander liegenden Quarzkörner vervielfältigen die Berührungsfläche zwischen Kalk und Stein und damit die folgende Festigkeit des Mörtels sehr bedeutend. Der Zusatz von Quarzsand bietet aber auch noch einen anderen Vortheil dar; indem er hindert, daß sich die Masse beim Austrocknen zu stark zusammenzieht und in Folge davon rissig und zerreiblich wird. Das Festwerden des Mörtels beruht nicht blos auf der Verdunstung des Wassers, sondern auch auf der Bildung von kohlensaurem Kalk; an der Luft findet diese Umwandlung vollständig statt, während sich die innere Masse zuerst in eine Verbindung von Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk verwandelt, die eine ganz bedeutende Härte erlangt (§ 551) und erst nach langen Zeiträumen in kohlensauren Kalk übergeht. Im Inneren dicker Mauern besteht das Kalkhydrat noch nach vielen Jahren. Uebrigens ist es nicht zweckmäßig, den Kalkmörtel im Inneren von Bauten anzuwenden, wo der Mörtel nicht wohl trocknen kann.

Man kann leicht erkennen, daß zwischen dem Kalk und dem Quarzsande keine chemische Einwirkung stattfindet; löst man nämlich den festgewordenen Mörtel in einer Säure auf, so scheidet sich keine gelatinöse Kieselsäure ab, was doch stattfinden würde, wenn die Kieselsäure des Sandes sich theilweise mit dem Kalk zu einem kieselsauren Salze verbunden hätte.

Die Qualität des Mörtels hängt wesentlich ab von der Art seiner Zubereitung, von der Menge des zugesetzten Sandes und des Wassers, womit der Kalk angemengt wurde und noch von der mehr oder weniger vollkommenen Mengung des Ganzen. Rauhkörniger Sand ist dem glattkörnigen vorzuziehen. Jedenfalls ist ein langsames Festwerden des Mörtels vortheilhaft; man bemerkt deshalb oft, daß der im heißen Sommer vermauerte Mörtel nicht so fest wird, wie der im Herbst angewandte.

Der gewöhnliche Kalkmörtel bedarf schon an trocknen Orten ziemlich lange Zeit, um fest zu werden; schwierig erfolgt dies an

feuchten Orten, im Wasser erhärtet er aber gar nicht. Man nennt ihn darum Luftmörtel. Für Mauerungen, die an feuchten Orten oder auch unter Wasser aufgeführt werden sollen, bedient man sich deshalb besonderer Arten von Mörtel, die nicht in Folge einer Austrocknung, sondern in Folge einer besondern chemischen Einwirkung erhärten. Man nennt diesen Mörtel hydraulischen Mörtel oder Wassermörtel.

Hydraulischer Kalk und Cämente.

§ 653. Wir sahen oben (§ 553), daß der reine kohlensaure Kalk, so wie der, welcher nur wenige Procente fremde Beimengungen enthält, nach dem Brennen den sogenannten fetten Kalk liefert, der sich beim Mengen mit Wasser stark erhitzt und aufgeht, indem sein scheinbares Volum 3—4mal größer wird. Wenn aber die Menge der fremden Beimengungen im Kalkstein zu einem bedeutenderen Verhältnisse anwächst, so zeigt der daraus gebrannte Kalk andere Eigenschaften. Bestehen die Beimengungen in Eisenoxyd, Manganoxyd oder Quarzsand, so erhält man aus dem Kalkstein einen mageren Kalk, der, mit Wasser angemacht, nur wenig aufgeht und keinen bindenden Teig liefert. An der Luft erhärtet dies Gemenge zwar mit der Zeit, aber im Wasser zergeht es. Besteht die fremde Beimengung im Kalksteine aus Thon oder aus Kieselsäure, deren Menge nicht über 10—15% beträgt, die sich aber darin sehr fein vertheilt befinden muß, so erhält man aus solchem Kalkstein ebenfalls einen mageren Kalk, der sich aber dadurch auszeichnet, daß er, falls er nicht zu heftig gebrannt ist, unter Wasser erhärtet. Man nennt ihn deshalb hydraulischen Kalk. Das Erhärten des mit Wasser angemachten hydraulischen Kalks unter Wasser beruht auf einer chemischen Verbindung des Kalks mit der Kieselsäure des Thons oder mit der beigemengten freien Kieselsäure. Folgende Versuche zeigen leicht die Wirkungsweise bei diesem Vorgange:

Wenn man Thon, der bei 300—400° getrocknet ist, in einer verschlossenen Flasche einige Zeit mit Kalkwasser stehen läßt, so

zeigt sich, daß der Kalk nach und nach vollständig durch den Thon aus der Lösung gefällt wird, so daß das Wasser geröthetes Lakmus nicht mehr bläut. Dieselbe Wirkung, aber weniger kräftig, zeigt gelatinöse Kieselsäure in Berührung mit Kalkwasser. Auch das gelatinöse Thonerdehydrat fällt etwas Kalk aus der Lösung, während Magnesia, Eisenoxyd und Manganoxyd unter gleichen Verhältnissen keine Einwirkung zeigen. Eben so wenig zeigt die Kieselsäure in Form von Quarzsand irgend eine Wirkung. Thonerde, Kieselsäure und vorzüglich Thon vermögen also den Kalk aus seiner Auflösung in Wasser in Form einer unlöslichen Verbindung zu fällen.

Wenn man gelatinöse Kieselsäure zu einem mehligen Pulver trocknen läßt, sie darauf mit Kalk und Wasser innig mengt und so einige Zeit stehen läßt, so verbindet sich ein Theil des Kalks mit der Kieselsäure, denn Wasser löst jetzt nicht mehr allen Kalk auf und behandelt man die Masse mit einer Säure, so scheidet sich ein Theil der Kieselsäure gelatinös ab, woraus sich ergiebt, daß sie sich mit dem Kalk verbunden hatte.

Wenn endlich ein sehr inniges Gemenge von kohlensaurem Kalk mit Thon mäßig stark erhitzt wird, so erhält man eine Masse, die unter Wasser nach einiger Zeit erhärtet. Der Kalk ist darin großentheils mit dem Thon (kieselsaure Thonerde oder Thonerdesilicat) verbunden, denn Wasser löst den Kalk nur theilweise auf und bei der Auflösung der Masse in einer schwachen Säure bleibt gelatinöse Kieselsäure zurück. Der Thon, der ursprünglich von schwachen Säuren nicht angegriffen wird, ist also durch das Erhitzen in Berührung mit dem kohlensauren Kalk zersetzbar durch schwache Säuren geworden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daß das Festwerden des hydraulischen Kalks unter Wasser auf einer Verbindung beruht, die zwischen dem Kalkhydrat und der kieselsauren Thonerde stattfindet; dadurch wird eine neue Aneinanderlagerung der Substanz veranlaßt und der Kalk gleichzeitig in einen in Wasser unlöslichen Zustand übergeführt.

§ 654. Der Mergelkalk ist ein natürlich vorkommendes inniges Gemenge von kohlensaurem Kalk und Thon, was durch

Brennen hydraulischen Kalk oder Wassermörtel liefert. Wie die Erfahrung gezeigt hat, muß der Thongehalt wenigstens 10—12% betragen. Der daraus erhaltene Kalk erhärtet, wenn er mit Wasser angemacht ist, an feuchten Orten oder unter Wasser in etwa 20 Tagen; bei einem Thongehalte von 20—25% sind dazu 2—3 Tage erforderlich; bei 25—30% Thon erfolgt dies schon nach ein paar Stunden; Kalk von dieser letzteren Art nennt man römisches Cäment oder Cämentkalk.

Die Beschaffenheit des Thons ist von großem Einfluß auf die Güte des Mörtels; seine feine Zertheilung im Kalk und eine schwache Verbindung zwischen der Kieselsäure und Thonerde sind nothwendige Bedingungen. Man erkennt eine besondere Güte des Thons leicht daran, daß ihm durch Kalilauge ein Theil seiner Kieselsäure entzogen wird.

Der erste römische Cäment wurde in London aus Kalkgeschieben aus dem Bette der Themse bereitet; ganz ähnliche Geschiebe hat man später an der Seeküste bei Boulogne gefunden. Seither hat man in Burgund, bei Pouilly und Vassy mächtige Lager eines Kalksteins, der Juraformation angehörend, entdeckt, die durch mäßiges Brennen vortreffliches Cäment liefern. In allen Ländern, wo die Juraformation sehr entwickeit ist, giebt die chemische Analyse der verschiedenen Kalkschichten bald ein Material zu erkennen, was zur Fabrikation von hydraulischem Kalk geeignet ist.

Es folgen hier die Analysen einiger zur Darstellung von hydraulischem Kalk und von Cäment benutzter Kalksteine:

Kalksteine zu mäßig hydraulischem Mörtel.

	Von Macon.	Von St. Germain (Ain).	Von Vigna.
Kohlensaurer Kalk	89,2	85,8	83,0
Kohlensaure Magnesia ..	3,0	0,4	2,0
Kohlensaures Eisenoxydul	„	6,2	„
Thon oder Kieselsäure...	7,8	7,6	15,0
	100,0	100,0	100,0

Kalksteine zu sehr hydraulischem Mörtel.

	Von Metz.	Von Senonches.	Von Lezoux (Puy-de-Dome)
Kohlensaurer Kalk	77,3	80,0	72,5
Kohlensaure Magnesia ..	3,0	1,5	4,5
Kohlensaures Eisenoxydul .	3,0	"	"
Kohlens. Manganoxydul .	1,5	"	"
Thon oder Kieselsäure...	15,2	18,5	23,0
	100,0	100,0	100,0

Der Kalkstein von Senonches enthält nur sehr fein zertheilte Kieselsäure.

Kalksteine zum Cäment.

	Von Boulogne-sur-Mer.	Von London.	Von Pouilly (Cote d'Or).	Von Argenteuil bei Paris.
Kohlensaurer Kalk	63,6	65,7	57,2	63,0
Kohlensaure Magnesia ..	"	0,5	3,6	4,0
Kohlensaures Eisenoxydul	6,0	6,0	6,6	"
Kohlens. Manganoxydul .	"	1,9	"	"
Thon	23,8	24,6	25,2	27,0
Wasser	6,6	1,3	7,4	6 0
	100,0	100,0	100,0	100,0

Wenn der Kalkstein mehr als 30% Thon enthält, so liefert er gebrannt kein Cäment mehr; die Masse giebt dann mit Wasser keinen bindenden Teig.

Auf das Brennen des hydraulischen Kalks, und vorzüglich auf das des Cämentkalks muß die größte Sorgfalt verwandt werden. Stieg die Temperatur dabei zu hoch, so wird die Masse dicht, in Folge der zu innigen Verbindung des Kalks mit der kieselsauren Thonerde, wo dann beim Anmengen mit Wasser keine neue Einwirkung und Verbindung mehr stattfindet. Die Hitze muß nur eben so stark sein, daß der Kalk seine Kohlensäure größtentheils und daß der Thon sein Wasser verliert.

§ 655. Die fein zertheilte Kieselsäure und der Thon sind nicht die einzigen Stoffe, die mit Kalk gemengt, hydraulischen Kalk liefern; auch manche Magnesia enthaltende Kalksteine, wie gewisse Dolomite, liefern gebrannt hydraulischen Kalk, doch von geringerer Güte. Ein solcher Kalk verdankt seine hydraulischen Eigenschaften offenbar einer Verbindung von Kalkhydrat mit Magnesiahydrat. Man hat sogar gefunden, daß ein inniges Gemenge von Aetzkalk mit kohlensaurem Kalk schwach hydraulische Eigenschaften zeigt, was man oft bei den im Kalkofen nur schwach gebrannten Stücken von Kalkstein wahrnehmen kann. In diesem Falle muß eine zwischen dem Kalkhydrat und dem kohlensauren Kalk bei Wasserzusatz stattfindende Verbindung die hydraulische Eigenschaft des Mörtels begründen. (Vergl. § 551.)

Das Cäment und vorzüglich der hydraulische Kalk wird oft mit Quarzsand gemengt, um die Härte und das Volum des Mörtels zu vergrößern.

§ 656. Man bereitet künstlich hydraulischen Kalk durch Brennen inniger Gemenge von Kalk und Thon. In Paris wird ein solcher künstlicher hydraulischer Kalk in folgender Weise dargestellt (weil der aus natürlichem Mergelkalk gewonnene durch den Transport zu theuer kommt): Man läßt 4 Th. Kreide von Meudon und 1 Th. Thon von ebendaher in Wasser zergehen; das Gemenge wird unter vertikalen Walzen in einem kreisrunden Troge gemahlen. Die hinlänglich abgetrocknete Masse wird dann in Ziegel geformt und lufttrocken bei mäßiger Hitze gebrannt.

Hydraulischer Mörtel mit fettem Kalk dargestellt.

§ 657. Auch durch Mischung von fettem Kalk mit gebranntem Thon oder mit gewissen porösen Gesteinen, die eine ähnliche Zusammensetzung zeigen, wie gebrannter Thon, bereitet man hydraulischen Kalk. Bei Puzzuolo in der Nähe von Neapel kommt ein poröses Gestein vulkanischen Ursprungs vor, was in hohem Grade dazu geeignet ist, mit fettem Kalk hydraulischen Mörtel zu bilden. Diese sogenannte Puzzuolana wurde früher zu jener

Verwendung weit versandt, bis man mehrere Ablagerungen ähnlichen Gesteins kennen lernte. Die meisten Arten von vulkanischem Tuff besitzen ganz ähnliche Eigenschaften, wie z. B. in der Auvergne, im Rheinthal bei Brohl. Aber auch fast aller nicht zu stark gebrannte Thon kann die Puzzuolana ersetzen; so erhält man aus gestampften Mauer- und Ziegelsteinen oder gemeinem Töpfergut eine ausgezeichnete künstliche Puzzuolana.

Der chemische Prozeß, in Folge dessen ein Gemenge von fettem Kalk und Puzzuolana hydraulische Eigenschaften erlangt, ergiebt sich aus folgendem Versuche: Läßt man einen gewöhnlichen Ziegelstein einige Zeit in Kalkwasser liegen, so wird er an seiner Oberfläche ganz weiß, indem er sich mit einer Haut von Aetzkalk überzieht, die Wasser nicht wieder aufzulösen vermag. Läßt man Puzzuolana feingepulvert einige Tage mit Kalkwasser in einer wohl verschlossenen Flasche stehen, so wird der Kalk allmählig völlig aus der Lösung absorbirt, so daß das Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigt. Das Festwerden des mit Puzzuolana gemischten fetten Kalks beruht demnach nur auf dem Vermögen jener Substanz, das Kalkhydrat so fest auf sich niederzuschlagen, daß es von Wasser nicht wieder aufgelöst wird.

Der aus fettem Kalk und Puzzuolana bereitete Mörtel erlangt mit der Zeit eine ganz besondere Härte, wie dies die Ueberreste altrömischer Bauten zeigen, bei denen solche Mörtel ganz ausschließlich angewandt wurden. Dieser Mörtel wird endlich viel fester und härter als der Stein selbst; denn auch da wo der Stein abgenutzt ist, steht der Mörtel oft noch einige Centimeter frei hervor.

Grundmörtel.

§ 658. In feuchten Gegenden ist man oft genöthigt, einen künstlichen wasserdichten Grund zu bilden, um darauf die Grundmauerungen für Gebäude aufzuführen. Zu diesem Grundmörtel wird 1 Vol. hydraulischer Mörtel mit 2—3 Vol. gröblich zerschlagener eckiger Steine gemengt. Auf einer damit hergestellten ebenen und horizontalen Oberfläche läßt sich dann mit den Werk-

steinen leicht die Mauerung ausführen. Nach einigen Tagen ist der Grundmörtel erhärtet und dann für Feuchtigkeit ganz undurchdringlich.

§ 659. Es wurde schon erwähnt, daß man aus der chemischen Zusammensetzung des Kalksteins meistens auf die Beschaffenheit des durch Brennen daraus erhaltenen Kalks schließen kann. Bei der Analyse der Kalksteine hat man vorzüglich auf den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd und Manganoxyd, Thon und auf das vom Thon und von den Metalloxyden chemisch gebundene Wasser zu achten.

Man glüht zuerst 10 Gr. Kalkstein in kleinen Stücken bei starker Weißglühhitze in einem Platintiegel. Der Gewichtsverlust p giebt die Menge der Kohlensäure und des Wassers. Man löst dann wiederum 10 Gr. gepulverten Kalkstein in schwacher Salzsäure auf, wobei der Thon nebst dem Quarzsande zurückbleibt. Dieser abfiltrirte und mit etwas kochendem Wasser ausgewaschene Rückstand wird geglüht und gewogen. Die Menge des wasserfreien Thons und des Quarzes sei also p'. Schon das Ansehn und das Anfühlen geben leicht zu erkennen, ob jener Rückstand nur aus Thon besteht, oder ob Quarzsand dabei ist. Letzterer läßt sich durch Schlämmen leicht vom Thon trennen und getrennt wägen. Die salzsaure Lösung wird mit dem Auswaschwasser verdunstet, um die überflüssige Säure zu entfernen; den Rückstand nimmt man in Wasser auf und gießt die Lösung in eine verschließbare Flasche von 2 Liter Inhalt, die dann mit gesättigtem völlig klarem Kalkwasser vollgefüllt wird. Man schüttelt gut um und läßt das Ganze ruhig stehen. Die Oxyde von Eisen und Mangan nebst der Magnesia werden dadurch gefällt. Nachdem sich die Flüssigkeit klar abgesetzt hat, überzeugt man sich zuerst, ob die alkalische Reaktion der überstehenden Flüssigkeit beweist, daß Kalk im Ueberschuß vorhanden war, darauf wird die helle Lösung mit einem Heber vorsichtig abgezogen, und der Rest möglichst rasch filtrirt; der ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen. Gewöhnlich begnügt man sich damit, das Gesammtgewicht p" des Niederschlages zu bestimmen und nach seiner Farbe zu entscheiden, ob er hauptsächlich aus Eisenoxyd oder aus Magnesia

besteht. Für technische Zwecke ist das genügend. Die Menge des Kalks muß sich endlich aus dem Verluste $= (10 - p - p' - p'')$ ergeben. Man berechnet, wie viel Kohlensäure mit jener Menge von Kalk verbunden war; ihr Gewicht sei q; ebenso berechnet man die Menge der q' der mit dem Gewichte p'' von Magnesia verbunden gewesenen Kohlensäure; die Gesammtmenge der Kohlensäure im Kalksteine ist also $(q+q')$; und die Menge des mit dem Thon verbundenen Hydratwassers ist $p - (q+q')$.

Soll der mit Kalkwasser erhaltene Niederschlag genauer untersucht werden, so löst man denselben wieder in Chlorwasserstoffsäure und setzt dann etwas überschüssiges Ammoniak hinzu. Das hiebei gebildete Chlorammonium ist hinreichend, um die Fällung der Magnesia und des Manganoxyduls zu verhindern; nur Eisenoxyd und, falls so starke Säure zur Auflösung angewandt wurde, daß auch der Thon angegriffen wurde, etwas Thonerde fallen nieder. Den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag löst man auf dem Filter noch feucht in ein paar Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Diese Auflösung wird mit überschüssigem Aetzkali versetzt, wodurch das Eisenoxyd gefällt, die Thonerde aber gelöst bleibt. Das Eisenoxyd muß mit siedendem Wasser sorgfältig ausgewaschen werden. Die alkalische Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und dann heiß mit kohlensaurem Ammoniak oder mit Schwefelammonium die Thonerde gefällt. Um die Magnesia von dem Manganoxydul zu trennen, die beide in der mit Ammoniak gefällten Lösung vorhanden sind, setzt man zu dieser etwas Schwefelammonium. Die vom gefällten Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt, wodurch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird.

§ 660. Will man den Kalk nicht aus dem Verluste, sondern direct bestimmen, so fällt man die vom ungelösten Thon und Sand abfiltrirte Lösung direct mit Ammoniak. Man läßt den Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde in einer verschlossenen Flasche absetzen. Die theils klar abgegossene, theils abfiltrirte Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak gefällt; der oxalsaure Kalk wird abfiltrirt und ganz schwach geglüht als kohlensaurer Kalk gewogen. Manganoxyd und Magnesia werden wie vorher getrennt.

Kitte verschiedener Art.

§ 661. Wir wollen hier die Darstellung der gebräuchlichsten Arten von Kitt angeben, die in chemischen Laboratorien und bei Bauten benutzt werden.

Bei Bauten wird hauptsächlich das Erdpech oder der Asphalt als Kitt für Trottoirs, Terrassen und dgl, verwandt. Man mengt den natürlichen oder künstlich gewonnenen geschmolzenen Asphalt mit Sand und gießt das innige Gemenge in glatte Platten aus; nach einigen Stunden hat die Masse schon hinlängliche Festigkeit erlangt. Der Zusatz von Sand macht die Platten weniger spröde und hauptsächlich dauerhafter.

Um Steine zu kitten, bedient man sich eines Kittes aus 8—10 Th. Ziegelmehl und 1 Th. Bleiglätte, was mit Leinöl angemacht wird. Die zu verbindenden Flächen des Steins müssen vorher benetzt werden, damit sie das Oel nicht zu schnell absorbiren. Dieser sogenannte Dhil-Kitt wird nach einigen Tagen steinhart und wasserdicht.

Einen ähnlichen sehr hart und wasserdicht werdenden Kitt erhält man aus 10 Th. Sand und 1 Th. Kalk (oder 4—5 Th. Kreide) mit Leinölfirniß angemengt.

Zum Kitten der Steine, vorzüglich des Marmors, bedient man sich oft eines Gemenges von gebranntem Kalk mit Eiweiß (oder statt dessen mit weichem Käse).

Um gußeiserne Röhren dicht schließend mit einander zu verbinden, legt man gewöhnlich Bleiplatten zwischen ihre Ränder und schraubt sie dann fest auf einander. Bisweilen verbindet man sie aber auch mittelst eines fest haftenden und erhärtenden Kittes, der aus 50 Theile Eisenfeile (am besten von Gußeisen), 1 Th. Salmiak und 1 Th. Schwefel mit etwas Wasser bereitet wird. Man setzt dem pulverigen Gemenge das Wasser erst in dem Augenblicke, wo man kitten will, hinzu. Nach Verlauf einiger Zeit hat die Einwirkung stattgefunden; indem sich die Eisenfeile an der Oberfläche mit dem Schwefel und mit dem Chlor des Salmiaks verbindet, erhärtet die ganze Masse.

Um Maschinentheile mit einander zu verbinden, bedient man

sich eines Kittes aus Mennige und Leinölfirniß; er wird nach einiger Zeit sehr hart. Sind die zu verkittenden Zwischenräume groß, so stopft man Werg in sie hinein, was mit diesem Kitt bestrichen ist.

Der Glaserkitt ist ein Gemenge aus kohlensaurem Bleioxyd, oder Bleiweiß, mit einem trocknenden Oele, z. B. Leinölfirniß.

Um bei chemischen Arbeiten die Fugen der Apparate luftdicht zu machen, bedient man sich am besten des Firniß der Pumpenmacher, welcher aus Harz, Talg und Colcothar besteht. Oft setzt man noch Ziegelmehl hinzu. Der Kitt muß heiß aufgetragen werden; durch eine passende Menge von Talg und Wachs macht man ihn beliebig leicht schmelzbar. Auch gewöhnliches Sigellack kann hier dienen, vorzüglich um Korke luftdicht zu machen; da es aber meistens zu spröde ist, so schmilzt man es lieber vorher mit etwas Talg und Wachs zusammen.

Gewöhnlich bedient man sich, um die Körke von Apparaten zu bestreichen, eines Gemenges aus Mandelmehl und Stärkekleister.

In chemischen Fabriken bedient man sich auch eines Kittes aus Aetzkalk, Thon und Eiweiß, der auf Leinen gestrichen angewandt wird. Bisweilen wählt man ein Gemenge von ausgebranntem Gyps mit Stärkemehl, was mit kochendem Wasser angemacht wird.

Bei physikalischen Apparaten nimmt man zum Schmieren der Hähne geschmolzenes Cautschuk oder eine Mischung von Wachs und Talg.

§ 662. Gasleitungsröhren werden in Kolben und Flaschen mittelst passend durchbohrter Körke befestigt. Das Durchbohren der Körke geschieht mit feinen Rundfeilen, die schwach conisch sind. Um ganz sicher einen luftdichten Schluß zu erlangen, bestreicht man den Kork mit Harzkitt; dieses ist vorzüglich zweckmäßig, wenn bei Analysen der Kork mit gewogen werden muß und doch nicht vom Feuchtigkeitszustande der Luft afficirt werden soll

Zwei Glasröhren verbindet man mit einander mittelst eines Cautschukrohres, was mit seidenen Schnüren oder mit feinem Eisendrath fest gebunden wird. Man erhält dadurch einen luft-

dichten Schluß, welcher den meisten Gasen kräftig widersteht, so lange die Spannung der Gase im Inneren des Apparates nicht zu groß wird. Man erhält diese Röhren leicht aus den dünnen käuflichen Cautschukplatten von jeder beliebigen Weite: Man legt ein passend abgeschnittenes Plättchen um das Glasrohr und schneidet mit einer langen, ganz sauberen und etwas gewärmten Scheere die überstehenden aneinander gedrückten Ränder des Plättchens mit einem Schnitte dicht auf der Röhre ab (Fig. 385); die frischen Schnittflächen des Cautschuk legen sich von selbst fest aneinander; die Ränder werden noch etwas zusammengedrückt.

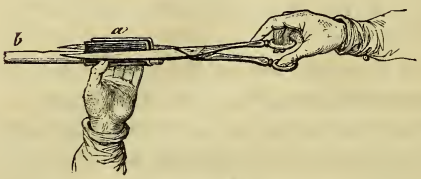


Fig. 385.

Wenn das Gas im Innern des Apparates eine bedeutende Spannung erlangt, so dürfen keine Cautschukröhren dabei angewandt werden, weil sie bald aufgeblasen und durchlöchert werden würden. In solchen Fällen stellt man die abgeschliffenen Enden der beiden Glasröhren, a und c, (Fig. 386) gegen einander, umgiebt sie mit einem Kupferrohr e f, was mit warm aufgetragenem Harzkitt, wie in Fig. 387, befestigt wird. Noch sicherer ist der genaue Schluß des Apparates, wenn man die Enden der Röhren vor der Umgebung mit dem Kupferrohr mit Harzkitt überzieht, wodurch auch der Einwirkung der Gase auf das Metallrohr vorgebeugt wird.

Fig. 386.

Fig 387.

Glas.

§ 663. Unter Glas versteht man im Allgemeinen eine harte Substanz, die eine gewisse Durchsichtigkeit besitzt und auf dem Bruche den bekannten glasigen Bruch zeigt, im engeren Sinne jedoch nur durchsichtige kieselsaure Doppelsalze, welche sich in der Hitze blasen lassen und von Wasser nicht angegriffen werden.

Die Gläser bestehen im Allgemeinen aus kieselsaurem Kalk mit kieselsaurem Kali und Natron. Bisweilen ersetzt man die alkalischen Silicate, wie bei Bouteillenglas, theilweise durch leicht schmelzbare metallische Silicate z. B. durch kieselsaures Eisenoxyd. Im Krystallglase wird statt des Kalks Bleioxyd angewandt.

Der näheren Betrachtung der verschiedenen Gläser müssen wir eine speciellere Betrachtungen der einzelnen Silicate vorausgehen lassen.

Alkalische Silicate.

§ 664. Nur Kali und Natron werden als Silicate zur Glasfabrikation benutzt. Sie sind von allen Silicaten am leichtesten schmelzbar; diese Schmelzbarkeit ist aber sehr verschieden nach dem Verhältniß, worin die Kieselsäure mit der Basis verbunden ist. Man drückt die Zusammensetzung der einfachen, wie der zusammengesetzten Silicate dadurch scharf aus, daß man einerseits das Verhältniß angiebt, was zwischen dem Sauerstoff in der Kieselsäure und zwischen dem sämmtlichen Sauerstoff der Oxyde besteht, und andererseits das Verhältniß zwischen dem Sauerstoffgehalt in den verschiedenen Basen.

Wenn man Kieselsäure mit ihrem 2 bis 3fachen Gewichte von Kali oder Natron zusammenschmilzt, so erhält man eine gleichartig aussehende, bei Rothglühhitze schmelzbare Masse, die sich in kaltem Wasser auflöst. Im Verhältniß, wie der Zusatz von Alkali verringert wird, zeigt sich das erhaltene Glas schwerer schmelzbar. Kieselsäure mit Kali in solchem Verhältnisse zusammengebracht, daß der Sauerstoff der Kieselsäure sich zu dem des Kali, wie 18 : 1 verhält, schmilzt erst beim heftigsten Essenfeuer.

Durch Zusammenschmelzen von 15 Th. Sand, 10 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Kohle in einem irdenen Tiegel, erhält man ein Glas, was wegen seiner Löslichkeit in Wasser den Namen: Wasserglas führt. Kaltes Wasser löst daraus nur die fremden Salze, welche etwa dem kohlensauren Kali beigemengt waren. In ihrem 4—5fachen Gewichte kochenden Wassers löst sich aber die ganze Masse auf. Man hat diese Lösung angewandt, um brennbare Gegenstände, vorzüglich Theaterdecorationen u. dgl. unverbrennlich zu machen. Ein Anstrich mit dieser Lösung läßt eine dünne Schicht des Salzes in Form eines durchsichtigen und schmelzbaren Firnisses zurück, der den Zutritt der Luft abhält und so die leichte Brennbarkeit der Gegenstände aufhebt.

Die Silicate von Kali und Natron zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Erstarren nach dem Schmelzen nicht krystallisiren. Dies rührt daher, daß beim Festwerden des geschmolzenen Glases kein directer Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand statt findet, sondern alle Stufen des Teigartigen durchlaufen werden, ehe das Glas wirklich fest wird. Diese wichtige Eigenschaft besitzen auch die Doppelsilicate der Alkalien und anderer Metalloxyde, ohne sie würde die Bearbeitung des Glases nicht möglich sein und das Glas seine Durchsichtigkeit auch nicht bewahren können.

Silicate des Kalkes.

§ 665. Die Kalksilicate sind sehr schwer schmelzbar; in der leicht flüssigsten Verbindung verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 3 : 1. Es schmilzt bei starkem Essenfeuer und erstarrt etwas krystallinisch. Die Kalksilicate, worin sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis wie 4 : 1 oder wie 1 : 1 verhält, schmelzen auch im heftigsten Essenfeuer nicht mehr, sondern sintern nur zusammen.

Silicate der Magnesia.

§ 666. Die Magnesia-Silicate sind eben so schwer flüssig, als die Kalk-Silicate. Das leichtflüssigste Salz, entsprechend der

Formel: $MgO + SiO^3$, verlangt auch ein starkes Essenfeuer zum Schmelzen.

Silicate der Thonerde.

§ 667. Die Thonerde-Silicatr sind noch schwieriger schmelzbar als die beiden vorigen. Das Salz, $Al^2O^3 + 3SiO^3$, scheint am leichtesten schmelzbar; bei gutem Essenfeuer erleidet es aber nur eine Sinterung, Vor dem Knallgasgebläse sind sie alle leicht schmelzbar.

Silicate des Eisenoxyduls und Manganoxyduls.

§ 668. Diese Silicate sind viel leichter schmelzbar als die der Erden und der alkalischen Erden. Die Salze $FeO + SiO^3$ und $MnO + SiO^3$ lassen sich schon in gewöhnlichen Windöfen schmelzen. Sie krystallisiren leicht beim Erkalten.

Silicate des Bleioxydes.

§ 669. Die Bleioxyd-Silicate sind um so leichter schmelzbar, je mehr Bleioxyd sie enthalten. Das Salz $PbO + SiO^3$ schmilzt bei starker Rothglühhitze. Selbst bei sehr langsamer Abkühlung bietet das Bleiglas nur Spuren von Krystallisation dar.

Doppelsilicate mit mehreren Basen.

§ 670. Mehrere Doppelsilicate finden sich natürlich schön krystallisirt; so haben wir gesehen, daß der Feldspath ein Doppelsilicat von Thonerde und Kali ist (§ 601), entsprechend der Formel: $(KO + SiO^3) + (Al^2O^3 + 3SiO^3)$. Dies Mineral schmilzt bei gutem Essenfeuer; es krystallisirt aber nicht beim Erkalten, selbst nicht beim langsamsten Erkalten im Porzellanofen. Dennoch hat man Krystalle von Feldspath, die in ihrer Krystallform ganz mit den natürlichen Krystallen übereinstimmen in den Spalten von Kupferschmelzöfen gefunden.

Durch Zusammenschmelzen alkalischer Silicate mit anderen

Silicaten von Metalloxyden erhält man im Allgemeinen glasige homogene Massen, die beim Abkühlen entweder gar nicht oder nur bei sehr langsamer Abkühlung etwas krystallinisch erstarren. Es ist hier schwer zu sagen, ob diese Gläser chemische Verbindungen, Doppelsalze sind, oder ob nur Auflösungen von verschiedenen Silicaten, die mit einander, ohne zu krystallisiren, erstarrt sind.

Der Schmelzpunkt eines Doppelsilicates liegt meistens unter dem mittleren Schmelzpunkte der einzelnen Silicate, aus denen es besteht; ja, das Doppelsilicat ist bisweilen leichter schmelzbar, als eins der darin enthaltenen einfachen Silicate. Während z. B. die Silicate von Thonerde und von Kalk ein jedes für sich in unserem Essenfeuer kaum etwas schmelzbar sind, schmilzt das aus ihnen gebildete Doppelsilicat sehr gut in jenem Feuer.

Setzt man einem krystallinisch erstarrenden Silicate ein zweites nicht krystallinisch erstarrendes zu, so pflegt das Doppelsilicat, was daraus entsteht, beim Erkalten auch nicht zu krystallisiren; dies zeigt sich bei den Doppelsilicaten von Kali oder Natron mit denen von Kalk oder Eisenoxydul. Ein Zusatz von Thonerde-Silicat statt eines alkalischen Silikates wirkt der Krystallisation ebenfalls entgegen, doch nicht so kräftig, wie die alkalischen Silicate.

Die Kali- und Natron-Silicate verlieren durch Verflüchtigung eine merkliche Menge ihrer Basis. Hieraus erklärt sich, weshalb Doppelsilicate, die Alkalien enthalten, um so schwerflüssiger werden, je länger sie bei einer sehr hohen Temperatur in den Oefen gelassen werden, und weshalb sie mit der Zeit bei langsamem Erkalten so krystallinisch werden, daß sie dabei ihr glasiges Ansehn ganz verlieren.

Wie wir vorher sahen, macht ein starker Gehalt von Alkali das Glas in Wasser löslich; durch größeren Zusatz von Kieselsäure wird es in Wasser unlöslich; es kann dann aber noch von starken Säuren angegriffen werden. Ist der Gehalt an Kieselsäure noch größer, so wirken endlich auch starke Säuren nicht mehr auf das Glas ein. Die Silicate von Kalk, Thonerde und Bleioxyd werden von Säurenangegriffen, wenn sie sehr reich an Basis sind, dagegen findet dies nicht statt, wenn sie reich an Kieselsäure

sind. Nur die Fluorwasserstoffsäure vermag alle Silicate aufzulösen, in welchem Verhältnisse auch Säure und Basis darin enthalten sein mögen.

Die Silicate von Kali und Natron geben mit Kalksilicat ein zur Bearbeitung, zum Blasen, hinlänglich leichtflüssiges Glas, dem man genug Kieselsäure zusetzen kann, um ein durch Säuren unangreifbares Glas zu erhalten.

§ 671. Wir wollen die verschiedenen Glasarten in drei Klassen unterscheiden:

1) Gewöhnliches farbloses Glas, aus Kalksilikat mit Kali- oder Natron-Silicat bestehend.

2) Gewöhnliches gefärbtes Glas oder Bouteillenglas; aus Silicaten von Kalk, Eisenoxyd, Thonerde nebst Kali oder Natron.

3) Krystallglas; ein Doppelsilicat aus Kali oder Bleioxyd.

1) Farbloses Glas.

§ 672. Das farblose Glas, was man zu Hohlglas, Fensterscheiben und gegossenen Spiegelscheiben anwendet, besteht aus einem Doppelsilicat von Kalk und Kali oder Natron. Da in Frankreich das kohlensaure Natron, die Soda, viel billiger ist als das kohlensaure Kali, die Pottasche, so wird jene ausschließlich in französischen Fabriken für weißes Glas benutzt. Wo die Pottasche billiger ist, wie in Deutschland, Schweden und Rußland, verwendet man diese lieber. Wenn Soda statt der Pottasche angewandt wird, so ist das Glas zwar leichter schmelzbar und leichter zu bearbeiten, aber es ist auch stets etwas gelbgrünlich gefärbt, was man beim Durchsehn durch dünne Platten zwar nicht bemerkt, was aber auf dem Querschnitt der Fensterscheiben leicht zu erkennen ist.

§ 673. Das schönste Kalk-Kali-Glas wird in Böhmen gemacht. Dieses Glas, wozu sehr reines Material ausgewählt und höchst sorgfältig vorbereitet wird, zeichnet sich aus durch Leichtigkeit Durchsichtigkeit und Unveränderlichkeit. In dem schönsten böhmischen Hohlglase verhält sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der gesammten Basen, wie 4 : 1, und der Sauerstoff des Kalks

zu dem des Kali wie 3 : 2. Im Spiegelglase, was leichter schmelzbar sein muß, ist das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff des Kalks zu dem des Kali wie 1 : 1. Für sehr hartes und schwer flüssiges Glas steigert man den Gehalt an Kieselsäure, wie z. B. für die ausgezeichneten böhmischen Röhren zur organischen Elementaranalyse, bisweilen so weit, daß ihr Sauerstoff sich zu dem der Basen wie 6 : 1 verhält.

Als Kieselsäure benutzt man in Böhmen den durchsichtigen Quarz des Urgebirges, der dort in Geschieben vorkommt. Er wird im Ofen zum Rothglühen erhitzt und so in kaltes Wasser geworfen, wodurch er spröde wird und dann in Pochwerken oder unter vertikal stehenden Walzen fein gepulvert werden kann.

Als kohlensaures Kali verwendet man zum böhmischen Glase gereinigte Pottasche, die meistens etwas kohlensaures Natron enthält. Man wählt dazu die besten Pottaschensorten; die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser übergossen worden. Die Lösung giebt nach dem Abdampfen fast reines kohlensaures Kali, was zum feinsten Glase verwendet wird; der ungelöste Rückstand der Pottasche enthält außer dem fremden Salze noch viel ungelöst gebliebenes kohlensaures Kali; er wird zu den geringeren Glassorten verbraucht.

Der nöthige Kalk wird durch Brennen von sehr reinem, oft von ganz weißem, körnigen kohlensauren Kalk in einem Glühofen dargestellt.

§ 674. Wenn diese Materialien, trotz der sorgfältigen Auswahl, etwas Eisenoxyd enthalten, so bekommt das Glas einen Stich ins Grünliche, was seinen Handelswerth wesentlich vermindert. Ein schwacher Zusatz von Manganſuperoxyd macht jene Färbung wieder verschwinden. Das Eisenoxydul ertheilt dem Glase eine dunkelgrüne Färbung, wenn es im Glase in etwas beträchtlicher Menge enthalten ist; wird das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt, so zeigt das Glas nur noch eine kaum wahrnehmbare gelbe Färbung. Das Manganoxyd, Mn^2O^3, färbt das Glas violett, während die entsprechende Menge Manganoxydul das Glas kaum merkbar färbt. Man setzt deshalb einer Mischung, die in Folge ihres Eisengehalts ein durch Eisenoxydul stark gefärbtes

Glas liefern würde, soviel Manganſuperoxyd hinzu, daß dadurch das Eiſenoxydul in Eiſenoxyd verwandelt werden kann, während das Manganſuperoxyd in Manganoxydul übergeht, wodurch man ein kaum durch Eiſenoxyd etwas gelblich gefärbtes faſt farbloſes Glas erhält. Ein Uebermaß von Manganſuperoxyd muß jedoch hiebei vermieden werden, wenn das Glas keine violette Färbung vom Manganoxyde annehmen ſoll.

Oft ſetzt man dem Glaſe auch etwas arſenige Säure zu. Indeſſen verflüchtigt ſich dieſelbe vollſtändig bei der hohen Temperatur und die aus ſolchem Glaſe gearbeiteten Gegenſtände enthalten keine arſenige Säure mehr. Sie ſcheint demnach nur mechaniſch vortheilhaft zu wirken, indem ſie ſich bei der hohen Temperatur verflüchtigt und ihre durch das geſchmolzene Glas emporſteigenden Blaſen eine innigere Miſchung der Maſſe befördern.

§ 675. Als Brennmaterial benutzt man in Böhmen harzreiches Nadelholz, was mit lebhafter Flamme brennt und das Glas raſch zum Schmelzen bringt. Da die Luft im Ofen ſtets oxydirend wirkt, ſo braucht man nicht zu fürchten, daß das Glas durch den Kohlenſtaub oder den Ruß des Rauchs verdorben würde. Ohne jene oxydirende Wirkung würde eine Beimengung von Kohle dem Glaſe freilich weſentlich ſchaden; indem ſie in geringer Menge dem Glaſe eine ſchöne gelbe Farbe ertheilt, ſo daß man oft abſichtlich ein ſolches berußtes Glas zu farbigen Gläſern bereitet. Bei wachſendem Gehalt an Kohle nimmt das Glas eine ſchöne Purpurfarbe an. Wenn die Oefen ſchlecht ziehen, ſo nimmt das Glas nicht ſelten eine Färbung der Art an, die ſich durch etwas Manganſuperoxyd oder auch Salpeter zerſtören läßt.

Ein weißes Glas von erſter Qualität erhält man durch Zuſammenſchmelzen von

110 Th. Quarzpulver,
64 „ gereinigtes kohlenſaures Kali,
24 „ Aetzkalk.

In anderen böhmiſchen Glashütten erhält man ſehr ſchönes Hohlglas aus folgender Miſchung:

120 Th. Quarzpulver,
60 „ gereinigtes kohlenſaures Kali,

25 Th. Aetzkalk,
½ „ arsenige Säure,
2 „ Mangansuperoxyd,
2 „ Salpeter.

§ 676. In Frankreich nimmt man zum besten weißen Glase weißen Quarzsand, künstliche Soda, zerfallenen Aetzkalk und eine Portion Glasscherben von der vorigen Schmelzung. Der Sauerstoff der Kieselsäure verhält sich in jenem Glase gewöhnlich zum Sauerstoff der genannten Basen wie 4 : 1. Dies Glas ist leicht schmelzbar, aber etwas weich. Durch Vermehrung des Gehaltes an Kieselsäure kann man ein härteres Glas erhalten.

Den Sand wählt man feinkörnig und möglichst farblos. Man macht ihn oft leichter zerreiblich, indem man den zum Glühen erhitzten Sand in kaltes Wasser wirft. In den Glashütten bei Paris benutzt man nur den Sand von Aumont bei Senlis, von Etampes und von Fontainebleau. Als Kalk verwendet man meistens einen vorher gebrannten möglichst reinen Kalk, den man an der Luft zerfallen läßt. Bisweilen wendet man auch gepulverten kohlensauren Kalk an. Bei Paris findet sich ein geeignetes Material in der sehr weißen Kreide von Bougival.

Für das weiße Glas bester Qualität verwendet man künstliche Soda, für die geringeren Glassorten aber das wohlfeilere schwefelsaure Natron. Da dieses aber erst in sehr hoher Temperatur von der Kieselsäure zersetzt wird, wobei die Tiegel verdorben werden würden, so setzt man dem schwefelsauren Natron etwas Kohle, gewöhnlich 8%, zu; dadurch wird es zu schwefligsaurem Natron reducirt, was von der Kieselsäure viel leichter zersetzt wird.

§ 677. Ehe die Mischung in die Schmelztiegel, Häfen, kommt, wird sie noch einer Röstung, dem sogenannten Fritten unterworfen, wobei die Mischung zwar nicht zum Schmelzen, aber doch zum Sintern kommt, und dann gleich rothglühend in die Häfen gefüllt werden kann.

In Fig 388 und 389 ist ein Glasofen dargestellt, in dem Fensterglas gemacht wird. Fig. 389 zeigt ihn im Querdurchschnitt in der Höhe der Linie AB in Fig. 388. Diese Fig. 388 zeigt

einen vertikalen Durchschnitt des Ofens nach der Linie CD in Fig. 389. In der Mitte des gewölbten Raumes M liegt über dem Aschenfall der Rost G. Zu den beiden Seiten des Rostes befindet sich eine aus feuerfesten Steinen gemauerte Brücke F, worauf die Tiegel oder Häfen I, I gestellt werden. Die vertikale Wand des Ofens ist mit mehreren Oeffnungen versehen, um

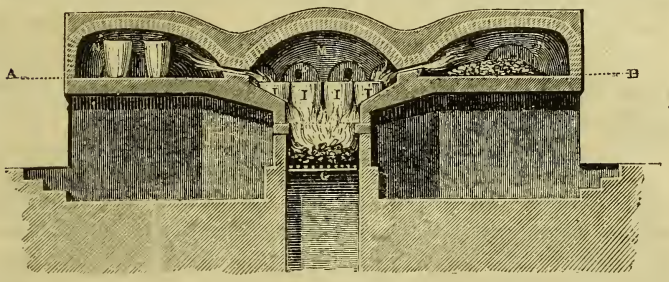


Fig. 388.

die Häfen einzusetzen, die dann mit Ziegelsteinen wieder eingemauert werden. Ueber jedem Hafen bleibt nur eine kreisrunde Oeffnung o, eben groß genug, um die Glasmasse aus den Häfen

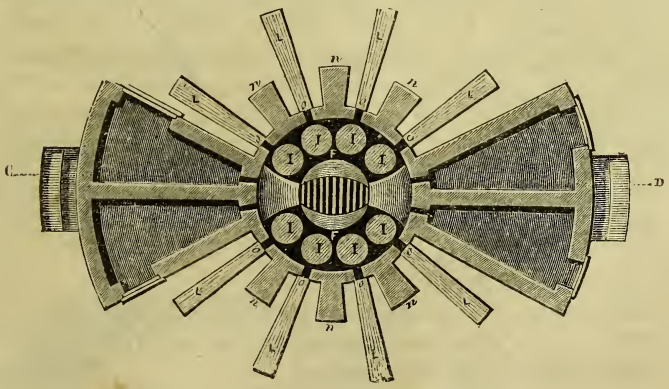


Fig. 389.

schöpfen zu können, und um die zu formenden Glasstücke in den Ofen zu bringen. Die Flamme des auf dem Roste G brennenden

Feuers spielt frei im Ofen M und zieht von hier durch Oeffnungen in die Seitenöfen NN, in denen das Fritten der Glasmischung stattfindet. Hier werden auch die neuen Tiegel längere Zeit angewärmt, ehe sie im Hauptofen benutzt werden, wodurch sie für die hohe Temperatur des Hauptofens vorbereitet und dauerhafter werden. Von den Seitenöfen ziehen dann Rauch und Flamme durch Seitenöffnungen ab.

Zwischen den Arbeitslöchern o, o, befindet sich immer eine kleine Mauer nn, damit der Arbeiter, der auf der Brücke L, L 1—1,5 Meter über dem Boden steht, nicht durch die Hitze des nächsten Arbeitsloches belästigt wird.

§ 678. Die Glashäfen müssen mit größter Sorgfalt angefertigt werden. Sie müssen aus dem feuerfestesten Thon gemacht werden, worauf wir bei den gebrannten Thonwaaren zurück kommen werden. Sie sind meistens 0,7—0,9 Meter hoch und enthalten 400—500 Kilogr. geschmolzenes Glas.

Die frisch geformten Häfen werden mehrere Monate lang in warme Kammern gestellt, wo sie langsam austrocknen; darauf kommen sie in die Seitenöfen NN, wo sie allmählig von den kältesten nach den heißesten Stellen vorgerückt werden, so daß sie zuletzt rothglühend werden; früher dürfen sie nicht in den Hauptofen gebracht werden. Jeder Tiegel muß viele Schmelzungen aushalten; wenn sich jedoch ein Hafen nach der Schmelzung zu sehr angegriffen zeigt, als daß er noch eine folgende Schmelzung aushalten könnte, so wird er durch einen hinlänglich angewärmten Hafen aus dem Seitenofen ersetzt.

§ 679. Der gewöhnliche Glassatz besteht aus

100 Th. Sand,
35— 40 „ Kreide,
30— 35 „ Soda oder statt derselben eine äquivalente Menge von schwefelsaurem Natron und Kohle,
50—150 „ alte Glasscherben.

Diese Masse kommt nun innig gemischt in einen Seitenofen zum Fritten, wo sie von Zeit zu Zeit durchgearbeitet wird. Nachdem die Ofenthüren verschlossen sind, verstärkt man das Feuer auf dem

Roste; die rothglühende Fritte wird dann aus dem Seitenofen in den Hafen eingefüllt. Nach dem Eintragen einer jeden Schaufel voll wartet man bis die Masse geschmolzen ist; wenn der Tiegel so allmählig gefüllt ist, überläßt man das Ganze ruhig der Wirkung des Feuers, damit alle Luftblasen entweichen und alle Unreinigkeiten sich an der Oberfläche abscheiden können. Diese letzteren bestehen aus unzersetzten alkalischen Salzen und treten vorzüglich bei Anwendung unreiner Soda oder eines Gemenges von schwefelsaurem Natron mit Kohle auf. Diese schaumig abgeschiedene Masse, die sogenannte Glasgalle wird mit eisernen Löffeln abgeschöpft. Eine von Zeit zu Zeit mit einem etwas platten Eisenstäbchen, dem sogenannten Randkolben, herausgenommene Probe zeigt dem Arbeiter, ob sich die geschmolzene Masse gehörig geläutert hat.

§ 680. Sobald das Glas sich hinlänglich geklärt hat, läßt man die Temperatur des Ofens so weit sinken, daß das Glas die zum Verblasen erforderliche teigartige Consistenz annimmt. Als Beispiel der Verarbeitung des Glases mag hier die Bereitung des Fensterglases beschrieben werden.

§ 681. Die Pfeife ist das hauptsächliche Werkzeug des Glasarbeiters. Sie besteht (Fig. 390) aus einem 1,5 Meter langen

Fig. 390.

eisernen Rohr, was seiner Achse nach mit einem Loch von 3 Millim. Durchmesser durchbohrt ist; gegen sein eines Ende zu ist es mit einem 35 Centim. langen hölzernen Rohr cd als Handhabe umgeben. Am Ende einer jeden Brücke, L, (Fig. 389) findet sich ein kleiner Werktisch von 0,65 Meter Höhe, der mit einer Eisenplatte, Marbel, versehen ist; auf dieser Platte (Fig. 391) dreht und ebnet

Fig. 391.

der Arbeiter den Glasteig am Ende der Pfeife, um ihm die zum Verblasen passende Form zu geben. Neben der Marbel befindet sich ein Holzblock, worin mehrere halbkuglige oder birnförmige Vertiefungen angebracht sind, die stets naß erhalten werden.

Die Pfeife wird in einer kleinen am unteren Theile des Ofens angebrachten Oeffnung erhitzt und mit ihrem Ende a in das Glas getaucht. Durch beständiges Drehen verhindert der Arbeiter das Herabfließen des Glases. Durch nochmaliges Eintauchen wird die an der Pfeife hängende Masse verdickt, durch Drehen auf der Eisenplatte zweckmäßig geformt, wieder eingetaucht und unter beständigem Drehen in das Wasser des Holzblockes gelegt, worauf mittelst einer kleinen ausgeschnittenen Klinge aus Eisenblech (Fig. 392) die größte Menge des an den Seiten der Pfeife sitzenden Glases gegen die Spitze zu geschoben wird.

Fig. 392.

Die durch das Wasser abgekühlte, doch am Ende der Pfeife gehörig verdickte Glasmasse wird nun wieder durch das Arbeitsloch eingeführt, um sie wieder zu erweichen. Ist dies geschehen, so wird die Bearbeitung im Wasser wiederholt, wobei aber der Arbeiter in die Pfeife bläst, bis die Glasmasse zu einer Kugel von etwa 3 Decimeter Durchmesser aufgeblasen ist (Fig. 393). Er hält dann die Pfeife in die Höhe und bläst die Kugel weiter auf, deren obere Wölbung sich nun durch ihr eigenes Gewicht abplattet (Fig. 394). Durch rasches Senken der Pfeife nimmt die Glasmasse die Form von Fig. 395 an, worauf die Pfeife hin und her bewegt wird, wie der Klöppel einer Glocke. Während dieser Kreisbewegung bläst der Arbeiter von Zeit zu Zeit in die Pfeife. Durch die gleichzeitige Wirkung der Schwere und des Blasens nähert sich die Form der Glaskugel der cylindrischen (Fig. 396). Die Glasmasse muß beständig in richtiger Bewegung erhalten werden, wenn das Stück nicht durch Einsinken seine regelmäßige Rundung verlieren soll. Selten gelingt es dem Arbeiter, das Glas auf einmal so weit als nöthig aufzublasen; meistens muß die Kugel mehrmals wieder im Ofen erhitzt werden. Der fertige Cylinder wird wiederum am Ende heiß gemacht; durch starkes Blasen sucht man ihn am Ende aufzublasen; oft geschieht dies Oeffnen aber dadurch, daß man mittelst einer Pfeife etwas sehr heißes Glas an das

Fig. 393.

Fig. 394.

Fig. 395.

Ende o des Cylinders klebt und dieses stark erhitzt, worauf entweder durch starkes Blasen oder durch den Luftdruck, den, nach dem Verschließen der Pfeife mit dem Finger, die darin eingeschlossene Luft hervorbringt, wenn sie erhitzt wird, jenes Aufblasen geschieht, und zwar an der Stelle, die durch jenen Tropfen von sehr heißem Glas besonders erweicht ist (Fig. 397). Nun wird mit einer Scheere die Wölbung des Cylinders so aufgeschnitten, daß der Cylinder ganz offen ist (Fig. 398). Sobald der Cylinder durchgeblasen ist, wird die Pfeife mit größter Schnelligkeit gedreht, entweder wie ein Windmühlenflügel oder wie ein Klöppel in einer Glocke. Durch diese rasche Bewegung wird das Glas rasch abgekühlt, ohne dabei seine Form zu verlieren. Sobald das Glas erhärtet ist, wird der Cylinder mittelst eines Tropfen Wassers, den man mit einem krummen Eisenstäbchen auf die Anheftungsstelle des Cylinders an der Pfeife bringt, abgesprengt; ein kleiner Schlag auf die Mitte der Pfeife macht, daß sich der Cylinder ablöst.

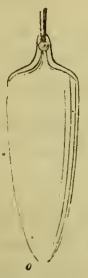


Fig. 396.

Fig. 397.

Fig. 398.

Fig. 399.

Da diese Cylinder zu Fensterglas bestimmt sind, so müssen sie auch an der noch geschlossenen Seite geöffnet werden. Um die Scheiben aber auch von der gewünschten Größe zu erhalten, wird die Höhe des Cylinders abgemessen, mit dem Randkolben ein Glastropfen heiß aus dem Hafen genommen und an der gehörigen Stelle auf den oberen Rand des Cylinders aufgesetzt und als Faden um diesen herumgelegt cd (Fig. 399). Der Cylinder wird dadurch von der oberen Wölbung sogleich scharf abgesprengt.

§ 682. Die abgesprengten Glascylinder kommen nun in den Streckofen (Fig. 400 und 401). Dieser Ofen ist durch eine kleine sehr dünne Mauer von der Sohle des Ofens bis zum Gewölbe in zwei Räume V, U, getrennt, die nur mittelst einer am Boden in der Mauer gelassnen Oeffnung ii mit einander in Verbindung stehen; diese Oeffnung ist nur ein paar Centim. hoch und ein Meter breit. Sie dient dazu, die in der ersten Kammer V ausgebreiteten oder gestreckten Scheiben in die zweite Kammer U durch zu lassen, wo sie noch einmal erhitzt und dann langsam abgekühlt werden. In dem ersten Raume V muß die Hitze viel höher sein, als im zweiten U.

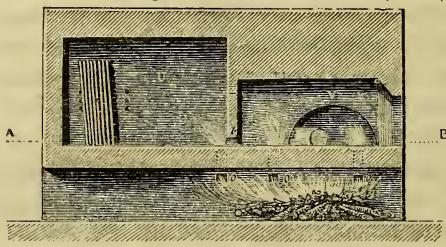


Fig. 400.

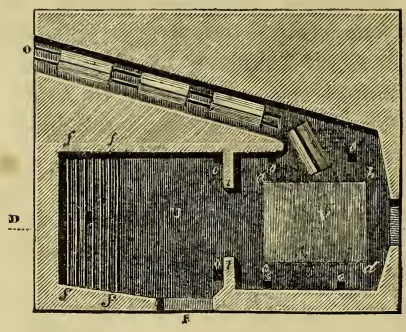


Fig. 401.

Fig. 402.

Die zu streckenden Cylinder werden horizontal auf einen Tisch gelegt. Man fährt dann mit einem Tropfen Wasser über die obere Kante ed des Cylinders (Fig. 402), und unmittelbar darauf fährt man mit einem glühenden Eisen jenem Striche nach; der Cylinder wird so seiner Länge nach aufgesprengt. Er wird nun über die beiden Schieber in die Oeffnung O des Streckofens geschoben, wobei er jedoch nur langsam in den inneren Ofenraum hineingelassen wird, um nicht durch plötzliche Erhitzung zersprengt zu werden. Sobald sich der Cylinder dem Erweichen nahe zeigt, wird er mit einem eisernen Lineal in die Mitte des Ofens nach dem Heerde gezogen, wo sich der Strecktisch V (Fig. 401) befindet.

Der Strecktisch besteht oft aus einer gußeisernen Platte, bisweilen aber auch aus einer dicken Glasplatte, die, um das Ankleben zu verhüten, mit etwas Gyps bestreut wird. Sie befindet sich der Oeffnung ii gerade gegenüber und bildet mit der Ofensohle genau eine ebene Oberfläche, so daß die Glasscheiben ohne Schwierigkeit aus dem Streckofen V in den Kühlofen U gelangen können.

Auf den Strecktisch wird der Cylinder mit dem eisernen Lineal ausgeplattet (Fig. 403), worauf die Scheibe mit dem Glätteisen, einem an einer Seite glatt polirten Eisen an einem eisernen Stabe befestigt (Fig. 404), vollständiger ausgeplättet wird.

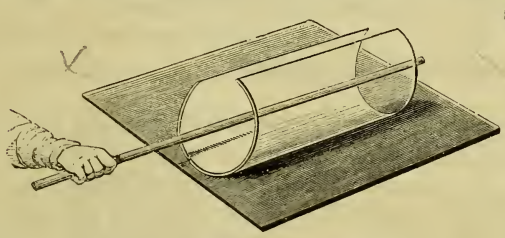


Fig. 403.

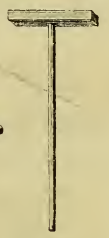


Fig 404.

Die Scheibe wird nun in den Kühlofen U geschoben, wo bei der niedrigeren Temperatur die Platte bald so weit erhärtet, daß sie mit der platten Eisengabel (Fig. 405) aufgehoben und aufrecht gegen einen der Eisenstäbe ff (Fig. 401) gelehnt werden kann, die den Ofen seiner Breite nach durchsetzen. Man lehnt so viele Scheiben gegeneinander, bis man befürchten muß, daß die ersten einem zu starken Drucke ausgesetzt sind, worauf man einen zweiten Eisenstab anbringt u. s. w., bis der Kühlofen U beinahe gefüllt ist. Man läßt dann den Ofen erkalten. Die Glasscheiben sind dann fertig. Aus demselben Glase fabricirt man auch mancherlei weißes Hohlglas, wie Glocken über Pendülen, Caraffinen, Trinkgläser u. v. a.

Fig. 405.

Zu Glaswaaren von geringerer Qualität, z. B gewöhnlichem Fensterglas, Medizinglas u. s. w. verwendet man weniger reines Material, weßhalb es gewöhnlich von Eisenoxydul grünlich gefärbt ist.

§ 683. Die gegossenen Spiegelscheiben werden in Frankreich ebenfalls aus Kalk-Natron-Glas dargestellt. Der Sauerstoff der Kieselsäure verhält sich darin zu dem der vereinigten Basen wie 6:1. Wegen der nöthigen Leichtflüssigkeit dieses Glases nimmt man hier auf dieselbe Menge Kalk doppelt so viel Soda als beim Fensterglas.

In der bedeutendsten französischen Spiegelfabrik von Saint-Gobin ist der Glassatz folgender Art:

300 Th. sehr weißer Quarzsand,
100 „ trocknes kohlensaures Natron,
43 „ an der Luft zerfallener Aetzkalk,
300 „ Spiegelglasabfälle.

Auswahl und Reinigung des Materials erfordern die größte Sorgfalt, wenn das Glas so farblos und fehlerfrei ausfallen soll, wie es muß. Der Schmelzofen ist ganz ähnlich eingerichtet, wie der oben (§ 677) beschriebene; er muß aber stets mit Holz geheizt werden. Der Glassatz wird zuerst nach und nach in einen conischen Tiegel eingetragen; in 15 bis 16 Stunden ist er gefüllt, worauf man das Glas bei hoher Temperatur sich läutern läßt. Es wird dann mit kupfernen Kellen in kleine viereckige Häfen geschöpft, die neben dem großen Hafen aufgestellt sind. Man schließt nun die Oeffnungen wieder und läßt das Glas wieder ganz flüssig werden; es wird dann auf eine sehr glatte und vorher durch Bedecken mit glühenden Kohlen erhitzte Platte von Bronze ausgegossen und mit einer Walze gleichförmig ausgeplattet. Das erkaltete Spiegelglas wird wieder in den Ofen gebracht und langsam abgekühlt. Die zweckmäßig getheilte Platte wird nun polirt. Zu diesem Zwecke wird die Spiegelplatte mittelst Gyps auf einem steinernen Tische befestigt und mit Quarzsand mittelst einer anderen kleineren Platte abgerieben. Nach diesem Rauhschleifen oder Klarschleifen wird sie mit Wasser und Smirgel von stets feinerem Korn und zuletzt mit Colcothar und Wasser abgeschliffen.

2. Bouteillenglas.

§ 684. Da die Farbe des Glases hier gleichgültig ist, so leitet bei der Wahl des Materials nur die Billigkeit. Statt der reinen kohlensauren Alkalien wendet man deshalb Varecsoda oder Holzasche an; selbst ausgelaugte Asche, der sogenannte Aescher der Seifensieder, wird als ein Alkali lieferndes Material benutzt. Man wählt hiezu oft einen stark eisenhaltigen Sand, weil das Eisenoxyd das Glas leichtflüssiger macht. Der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure ist im Bouteillenglase 2—3mal so groß, als der der vereinigten Basen.

Hier folgt die Zusammensetzung eines Bouteillenglases:

Eisenhaltiger Sand	100
Varec=Soda	40— 60
Holzasche	30— 40
Ausgelaugte Asche oder Aescher ..	150—180
Eisenhaltiger Thon	80—100
Glasscherben	100—150

Das Bouteillenglas ist sehr verschieden gefärbt: dunkelgrün von Eisenoxydul, gelbbraun von Eisenoxyd und Manganoxyd.

Die Oefen für Bouteillenglas enthalten gewöhnlich 6 Häfen der größten Art. Ersparniß von Brennmaterial erfordert rasches Schmelzen. Man füllt die Häfen ganz mit dem Glassatze und läßt bei verstärktem Feuer schmelzen und füllt dann vom Gemenge nach. In 7—8 Stunden sind die Häfen mit geschmolzenem Glas gefüllt. Sobald dann der Ofen zweckmäßig abgekühlt ist und das Glas die richtige Consistenz erlangt hat, wird das Glas sogleich verarbeitet.

§ 685. Die erhitzte Pfeife wird in den Hafen getaucht, um möglichst viel Masse herauszunehmen, dann beständig in rotirender Bewegung erhalten, bis es nicht mehr fließt, worauf das Eintauchen und Drehen wiederholt wird, bis eine hinlängliche Masse

an der Pfeife sitzt. Diese wird auf der Eisenplatte (Fig. 391) durch Drehen zweckmäßig geformt, die an der Pfeife seitwärts sitzende Masse bei Zeiten mit dem Blech (Fig. 392) nach unten geschoben, worauf die Masse eiförmig (Fig. 406) aufgeblasen wird; durch gelindes Andrücken an den Rand der Marbel wird der Hals der Bouteille bezeichnet. Nachdem sie noch einmal wieder im Ofen erhitzt ist, wird sie in einer bronzenen oder irdenen konischen Form aufgeblasen (Fig. 407),

Fig. 406.

man zieht sie dann wieder aus der Form und drückt mit einer kleinen Schaufel aus Eisenblech (Fig. 408) den Boden ein, während man die Flasche mit der Pfeife beständig dreht. Man bringt dann einen Tropfen Wasser auf den Hals der Flasche und erhitzt sie in einer kleinen Oeffnung der Mauer des Ofens; ein kleiner Schlag auf die Pfeife sprengt die Flasche rein von derselben ab.

Fig. 407.

Die Flasche wird nun mit dem Boden an der Pfeife befestigt, um ihren Hals mittelst des Randkolbens ein Glasfaden gelegt (Fig. 409), die Flasche noch einmal im Ofen erhitzt, daß sich ihre Mündung mit einer Zange formen läßt und endlich in den Kühlofen gebracht; ein kleiner Stoß löst sie leicht von der Pfeife ab.

Fig. 408.

Wenn der Raum im Kühlofen vollgeschichtet ist, so schließt man die Oeffnungen und läßt langsam erkalten. Die Temperatur muß unter der Dunkelrothglühhitze bleiben. Die Kühlöfen neuerer Construction, die zu ununterbrochener Feuerung bestimmt sind, bestehen aus einer langen Galerie, die in der Mitte durch einen Heerd geheizt wird und an beiden Enden Thüren hat. Eine Eisenkette ohne Ende geht durch den Ofen; an ihr befinden sich kleine eiserne Schlitten, worauf die abzukühlenden Gegenstände liegen. Sie rücken von einem Ende bis zum andern auf solche Weise vor, daß sie im Ofen hinlänglich der nöthigen Hitze ausgesetzt sind.

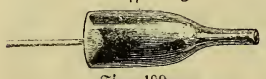


Fig. 409.

3. Kryſtallglas.

§ 686. Das zu Luxusgegenſtänden verwandte Kryſtallglas muß ſich durch ſehr große Durchſichtigkeit, vollkommene Gleichartigkeit und Farbloſigkeit auszeichnen, weshalb die Auswahl der Materialien die größte Sorgfalt verlangt. Seine Zuſammenſetzung iſt in verſchiedenen Fabriken verſchieden; im Allgemeinen iſt es aber ein Doppelſilicat von Kali und Bleioxyd. Das Verhältniß zwiſchen dem Sauerſtoff der Kieſelſäure und dem der ſämmtlichen Baſen ſchwankt von 6 : 1 bis 9 : 1. Das Verhältniß zwiſchen dem Sauerſtoff des Kali und dem des Bleioxydes ſchwankt zwiſchen 1 : 1 und 1 : 2,5. Mit Zunahme des Gehaltes an Bleioxyd wächſt die Dichtigkeit des Glaſes, ſo wie ſein Lichtbrechungsvermögen ſehr bedeutend; jedoch darf der Gehalt an Bleioxyd eine gewiſſe Grenze nicht überſchreiten, weil das Glas ſonſt eine gelbe Farbe annimmt.

Man wählt hiezu den feinſten und reinſten Sand aus. Die Pottaſche wird gereinigt. Statt des gewöhnlichen Bleioxydes, der Bleiglätte, die ſtets etwas metalliſches Blei beigemengt enthält, wendet man nur ein ſauerſtoffreicheres Bleioxyd, die Mennige, an. Der Sauerſtoff, den ſie in der Hitze entwickelt, verhindert die Reduktion von Blei durch Staub oder Kohlentheilchen, die etwa in die Häfen gefallen ſein könnten.

Der gewöhnliche Satz für Kryſtallglas iſt:

300 Th. reiner Sand,
200 „ Mennige,
100 „ gereinigtes kohlenſaures Kali.

Der Ofen wird mit Holz geheitzt, ſelten mit Steinkohlen; im letzteren Falle muß dann die Form der Glashäfen, um ihren Inhalt gegen den reducirenden ruſſigen Rauch zu ſchützen, die von Fig. 410 ſein; die Oeffnung des Hafens iſt gegen das Arbeitsloch des Ofens gerichtet.

Das Kryſtallglas wird zum Theil durch Blaſen geformt, zum Theil gegoſſen in Formen von Bronze oder ſelbſt von naſſem Holz.

§ 687. Die zu chemischen Zwecken benutzten Glasröhren, so wie die Haarröhrchen für Thermometer, werden auf folgende Art bereitet: Der Arbeiter formt einen hinlänglich dicken Knopf von Glasmasse an der Pfeife auf die früher beschriebene Art, und löst sie birnförmig auf (Fig. 411), und zwar weiter oder enger, je nachdem Röhren von größerer oder geringerer Weite, mit dickerer oder dünnerer Wand bereitet werden sollen. Ein anderer Arbeiter hält eine andere Pfeife mit einem weichen Glasknopfe an den Boden der aufgeblasenen Flasche (Fig. 412), worauf sich beide Arbeiter rasch von einander entfernen. So wird die Glasbirne in die Länge gezogen, wie dies Fig. 413 und 414 zeigen, und man erhält eine an den beiden Enden verdickte Glasröhre. Oft haben die so erhaltenen Röhren eine Länge von 30–40 Meter. Man sieht leicht ein, daß die so bereiteten Glasröhren in keinem Theile gleichen äußeren Durchmesser haben können, sondern daß dieser von der Mitte aus gegen die Enden zu stets größer werden muß; höchst selten findet man eine Röhre, die in einer etwas beträchtlichen Länge gleichen inneren Durchmesser hat.

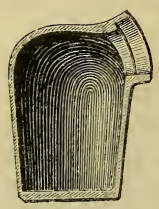


Fig. 410.

Fig. 411.

Fig. 412.

Fig. 413.

Fig. 414.

Fabrikation der optischen Gläser.

§ 688. Zu optischen Instrumenten wendet man zweierlei Glas an; das eine, das sogenannte Crown-glass, ist in seiner Zusammensetzung dem Böhmischen Glase ähnlich, das andere, das Flint-glass, ist eine Art von Krystallglas. Gleichartigkeit und Farblosigkeit sind bei diesen Gläsern im höchsten Grade nothwendig, so daß sowohl die Auswahl der Materialien, als auch die Läuterung des Glases ganz besondere Aufmerksamkeit erfordern.

Der Glassatz zum Flint-glass ist gewöhnlich:

100 Th. weißer Sand,
100 „ Mennige,
30 „ sehr reines kohlensaures Kali.

Die Dichtigkeit dieses Flintglases ist etwa 3,5. Ein stärker lichtbrechendes, doch schwach gelbliches Glas liefert folgende Mischung:

225 Th. weißer Sand,
225 „ Mennige,
52 „ kohlensaures Kali,
4 „ Borax,
3 „ Salpeter,
1 „ Manganhyperoxyd,
1 „ arsenige Säure,
89 „ Flintglasscherben von früheren Arbeiten.

Der Schmelzofen (Fig. 415) enthält nur einen bedeckten Tiegel. Der Glassatz wird nur in kleinen Portionen eingetragen und dabei jedesmal gewartet, bis die Masse im Tiegel ganz flüssig geworden ist. Nach 8—10 Stunden ist der Tiegel oder Hafen gefüllt. Bei verstärktem Feuer läßt man nun die Masse 4 Stunden lang schmelzen. Es wird nun ein hellrothglühender hohler Cylinder ab aus feuerfestem Thon in den Hafen eingeführt. Das obere Ende des wegen seines geringeren specifischen Gewichtes in der Glasmasse schwimmenden Cylinders wird gegen die Oeffnung des überwölbten Hafens gelehnt. Mittelst der auf dem Bock kl

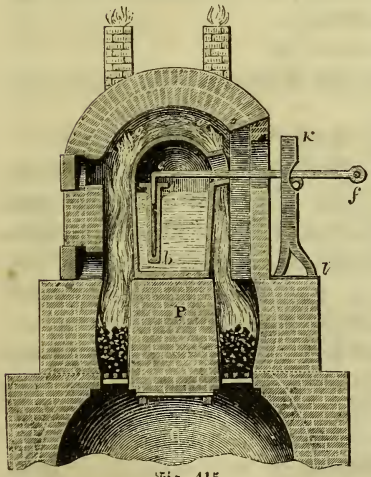


Fig. 415.

ruhenden, an einem Ende umgebogenen Eisenstange ef greift man nun, nachdem jenes Ende e rothglühend gemacht ist, in den offenen Thoncylinder und bewegt ihn nach allen Seiten im Hafen herum. Gleichartige Mischung und leichteres Entweichen aller eingeschlossenen Luftblasen wird dadurch bezweckt, aber nur nach öfterer Wiederholung erreicht. Man nimmt nun den Cylinder heraus und läßt den Ofen 8 Tage lang erkalten.

Der Hafen wird zerschlagen und die herausgenommene Glasmasse durch Anschleifen an verschiedenen Stellen geprüft, um über die Güte des Glases an den verschiedenen Stellen urtheilen zu können. Man zertheilt die Masse in mehr oder minder große Stücke, um streifige oder sonst mangelhafte Stellen zu beseitigen, da sich solche nicht wieder fortschaffen lassen. Die guten Stücke werden in einer Muffel wieder weich gemacht und mit eisernen Zangen zu kugelförmigen Massen vereinigt, die endlich in der Gießerei zu Linsen geformt und dann im Kühlofen abgekühlt werden.

Crown-glass wird ebenso dargestellt aus folgendem Gemenge:

120 Th. weißer Sand,
35 „ kohlensaures Kali,
20 „ kohlensaures Natron,
20 „ Kreide,
1 „ arsenige Säure.

Durch Verbindung von zwei passend geschliffenen Linsen, wovon die eine aus Crown-glass, die andere aus Flint-glass gemacht ist, erhält man achromatische Linsen. Diese Linsen geben allen farbigen Lichtstrahlen dieselbe Convergenz, so daß ein farbloses Object im Brennpunkt der Doppellinse wiederum ein farbloses Bild giebt, frei von farbigen Ringen, welche die mit einfachen Linsen erhaltenen Bilder stets umgeben. Freilich gilt dies doch nur für diejenigen Strahlen, die nicht viel von der Achse der Linse abweichen.

Straß.

§ 689. Man bereitet zuweilen eine eigene Art von Krystallglas, was eine große Dichtigkeit und ein ausgezeichnetes Licht-

brechungsvermögen besitzt; zweckmäßig geschliffen ähnelt es dem Diamant. Durch Färbung mit verschiedenen Metalloxyden erhält man daraus das Material für die künstlichen Edelsteine. Diese Art von Krystall, der Straß, erfordert die Anwendung des reinsten Materials und die sorgfältigste Läuterung. Gewöhnlich setzt man etwas Borax zu. Die Verarbeitung des Straß zu künstlichen Schmucksteinen hat jetzt eine bedeutende Ausdehnung gewonnen.

Email.

§ 690. Email oder Schmelz nennt man Gläser, die durch gewisse Zusätze undurchsichtig gemacht sind. Das Zinnoxyd oder die Zinnsäure dient am häufigsten hiezu; aber auch arsenige Säure, phosphorsaurer Kalk, antimonsaures Antimonoxyd werden dazu angewandt. Das Glas dazu ist gewöhnlich ein leichtflüssiges Krystallglas. Man oxydirt in einem Flammofen eine Legirung von 15 Th. Zinn und 100 Th. Blei. Das so erhaltene zinnsaure Bleioxyd wird durch Schlämmen gereinigt. 100 Th. desselben werden mit 100 Th. sehr reinem Sand und 80 Th. kohlensaurem Kali gemengt und durch Zusatz einer gewissen Menge eines Metalloxydes gefärbt.

Ueber die Fehler und die Veränderungen des Glases.

§ 691. Wie wir gesehen haben, wird alles Glas, nachdem es geblasen ist, noch einmal im Ofen erhitzt und darauf langsam abgekühlt. Wenn dies gar nicht oder auch nicht mit der gehörigen Sorgfalt geschieht, so wird das Glas so spröde, daß es oft bei der geringsten Temperaturveränderung oder Erschütterung zerspringt.

Im höchsten Grade zeigen die sogenannten Glasthränen diese Sprödigkeit; wenn man nämlich geschmolzenes Glas in kaltes Wasser tröpfeln läßt, so erhält man lang zugespitzte Tropfen, die ganz plötzlich erkaltet sind (Fig. 416). Die äußere Fläche ist schon erstarrt, während die inneren Partieen noch sehr heiß sind; sie behält deshalb nahezu das Volumen, was sie im flüssigen Zustande einnahm. Die inneren Theile werden nun nach dem Erkalten in einem ab-

Fig. 416.

normen Zustande erhalten durch Oberflächentheile, und sobald dieser Widerstand der Oberfläche an einer Stelle überwunden ist, zerspringt das Ganze mit Geräusch zu Staub.

Das leichte Zerspringen des rasch abgekühlten Glases wird oft benutzt, um das Glas nach einer gewissen Richtung zu sprengen.

§ 692. Wenn das Glas längere Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, so verliert es durch Verflüchtigung eine merkliche Menge seines Alkali und wird dadurch schwerflüssiger; auch erlangt es dadurch die Eigenschaft, bei langsamer Abkühlung zu krystallisiren. Auf dem Boden von nicht gebrauchten Glashäfen, die lange im Ofen gestanden haben und langsam abgekühlt sind, finden sich oft Glasmengen von ganz krystallinischer Struktur, oder man sieht krystallinische Kerne in einer noch ganz glasigen Masse. Die krystallinischen Theile zeigen sich stets ärmer an Alkali als die glasigen. Diese Veränderung des Glases, das Undurchsichtigwerden, kann sich aber schon weit unter dem Schmelzpunkte einstellen. Wenn man eine gewöhnliche Bouteille mehrere Tage im Ofen in einer Temperatur, nahe vor dem Erweichen erhält und nun langsam erkalten läßt, so hat die Bouteille ihre Durchsichtigkeit ganz verloren und sieht ganz wie Porcellan aus. Dies sogenannte entglas'te Glas ist viel schwerflüssiger als vorher. Man hat dies sogar benutzt, um geblasene Glassachen durch die Entglasung schwerer schmelzbar zu machen. Damit die Sachen in der Hitze ihre Form nicht verlieren sollten, füllte man sie innen und umgab man sie außen mit Sand. Es ist dies das sogenannte Reaumürsche Porcellan. Es könnte für verschiedene Gefäße und Röhren für Laboratorien von Wichtigkeit sein, man hat jedoch diese Fabrikation aufgegeben.

§ 693. Das an Alkali reiche Glas erleidet an feuchter Luft eine Veränderung. Es wird an der Oberfläche rauh und bekommt eine Menge kleiner Spalten. Oft überzieht sich die ganze Oberfläche mit einer äußerst dünnen Haut von dem veränderten Glase, wodurch dieselben schönen Regenbogenfarben hervorgerufen werden, wie durch einen Tropfen Oel, der sich über eine große Wasserfläche ausgebreitet hat, oder wie an einer Seifen-

blase. Diese Veränderung beruht darauf, daß die Oberfläche des Glases mit der Länge der Zeit durch Einwirkung des Wassers einen Theil seines Alkali verliert. Glasstücke, die lange in feuchtem Boden gelegen haben, zeigen sich oft ganz aufgetrieben und blättrig, ähnlich der Perlmutter.

Die Bearbeitung des Glases im Laboratorium.

§ 694. Verschiedene Gegenstände fertigt der Chemiker im Laboratorium selbst an aus käuflichen Glasröhren. Man bedient sich dabei einer Oellampe mit einem Gebläse, der sogenannten Glasbläser- oder Emallir-Lampe. Die Lampe (Fig. 417) wird aus Eisenblech gemacht; sie ist mit einem nicht zu dünnen Dochte aus Baumwollengarn versehen, der nur wenig aus dem Oele hervorragt. Der Blasebalg wird mit dem Fuße in Bewegung gesetzt. Die Spitze, durch die der Wind ausströmt, ist horizontal und vertikal beweglich. Auch hat man wohl Spitzen von verschieden weiter Mündung. Hat man ein Bleiglas zu bearbeiten, so muß man, um die Flamme oxydirend zu machen, eine größere Menge Luft in dieselbe einströmen lassen, wozu eine weitere Spitze nützlich ist. Wirkte die Flamme reducirend, so würde das Glas durch Reduction von Bleioxyd zu metallischem Blei an der Oberfläche geschwärzt werden. Um das Zerspringen des Glases durch zu plötzliches Erhitzen zu vermeiden, nähert man das Glas nur allmählig der heißesten Gegend der Flamme.

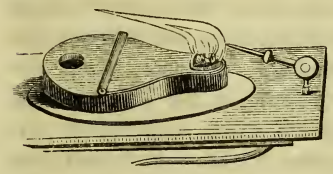


Fig. 417.

§ 695. Um ein Rohr zu biegen, erhitzt man eine Strecke von 3—4 Centimeter der Röhre zu beiden Seiten des Punktes, wo man sie biegen will, wobei man sie beständig dreht, um sie allseitig gleich stark zu erhitzen. Wenn das Glas soweit erweicht ist, daß es sich durch einen leichten Druck biegen läßt, so biegt man das Rohr zuerst an einer Stelle nur wenig, darauf erhitzt man die Stelle dicht daneben und vertheilt so die Biegung besser

über eine gewisse Strecke. Eine Weingeistlampe ist zu dieser Arbeit noch zweckmäßiger, als die Gebläselampe, vor der das Glas leicht zu weich wird.

§ 696. Um ein Rohr an einem Ende zu schließen, nimmt man ein langes Glasrohr, erhitzt dieses vor der Lampe an dem Punkte, wo es geschlossen werden soll, unter beständigem Drehen. Wenn das Glas gut erweicht ist, so zieht man an beiden Enden gelinde unter beständigem Drehen. Das Rohr wird dadurch wie Fig. 418 ausgezogen. Man richtet die Spitze der Flamme auf den Punkt a und zieht so die beiden geschlossenen Röhren von einander. Um das geschlossene Ende der Röhre abzurunden und im Boden gleichförmig zu machen, erhitzt man dies Ende gehörig und bläst von Zeit zu Zeit hinein. Die Mündung der Röhre erlangt größere Festigkeit, wenn der Rand in der Flamme abgerundet wird; soll der Rand etwas ausgeschweift oder mit einem Schnabel versehen werden, so bedient man sich eines Eisenstäbchens (Fig. 419), womit man sich den Rand beliebig formt.

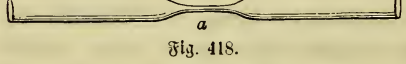


Fig. 418.

Fig. 419.

Bisweilen muß aber ein Rohr an seinem Ende geschlossen werden: man erhitzt dieses dann vor der Lampe zum Rothglühen und hält daran ein anderes ebenfalls rothglühendes Stück Glasrohr. Das so gelöthete und verlängerte Rohr kann dann, wie vorher, ausgezogen und am Ende geschlossen werden.

§ 697. Wenn ein kleines Glasrohr cd (Fig. 420) an das Ende eines weiteren Rohrs ab zu löthen ist, so zieht man das weitere Rohr vor der Lampe soweit aus, daß dessen Weite der des anzulöthenden dünneren Rohrs gleich kommt. Das Rohr ab muß nun am Punkte b der ausgezogenen Stelle, wo es mit dem engeren Rohre gleichen Durchmesser hat, dadurch geschlossen werden, daß man den Punkt b in der Spitze der Flamme unter beständigem Drehen erhitzt. Ist das Ende geschlossen, so erweicht

Fig. 420.

man es von neuem und bläst es zu einer dünnen Kugel auf, die zuletzt platzt. Mittelst einer Feile nimmt man die Kugelwände weg, bis am Ende nur ein schmaler erweiterter Rand stehen bleibt. Ebenso bereitet man das Ende c des engeren Rohrs vor. Nun erhitzt man unter beständigem Drehen die beiden Enden der Röhren b und c in der Flamme; das Ende a wird vorher mit einem Kork geschlossen. Wenn beide Enden gut erweicht sind, so drückt man die Ränder genau gegen einander, worauf man noch fortfährt, die Löthstelle ringsum sehr gleichförmig zu erhitzen, wobei man von Zeit zu Zeit etwas in die Oeffnung des kleinen Rohrs bläst, um ein Einsinken an der Löthstelle zu vermeiden. Um dann die Erweiterung zu beseitigen, zieht man das Rohr an der Löthstelle ein wenig aus.

§ 698. Bisweilen ist ein enges Rohr cd (Fig. 422) seitlich auf ein weites Rohr ab zu löthen. Man richtet dann die Spitze der Flamme auf den Punkt e des Rohrs ab (Fig. 421); durch zweckmäßige Richtung des Gebläserohrs macht man dabei die Flamme so spitz als möglich. Wenn das Glas bei e gehörig erweicht ist, so hält man eine erhitzte Glasspitze daran und zieht aus. So bildet man am Rohr ab eine seitliche Spitze ef; sie wird geschlossen, die Oeffnung bei k mit etwas Wachs verschlossen, und die Spitze ef nun noch einmal erhitzt, wobei sie sich etwas dicker zusammenzieht, dann bläst man stark in die Oeffnung bei l, wodurch in ef eine Kugel aufgeblasen und zuletzt zersprengt wird. Der Rand wird abgefeilt, wie vorher, bis zu der in Fig. 422 gezeichneten Form. Die Oeffnung l wird nun auch mit Wachs geschlossen und auf den erweichten Rand bei e der erhitzte Rand c des kleinen Rohrs cd gelöthet. Da man das Ganze hier nicht so wie vorher drehen kann, um die Löthstelle ringsum gleich stark zu erhitzen, so muß man zur Entfernung des Wulstes nach und nach die einzelnen Stellen erhitzen und von Zeit zu Zeit durch d etwas blasen.

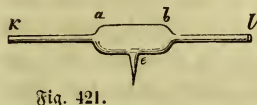


Fig. 421.

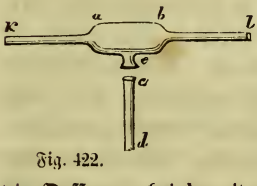


Fig. 422.

§ 699. Soll am Ende eines Glasrohrs eine Kugel aufgeblasen werden, so schließt man das Rohr an diesem Ende vor der Lampe und verdickt durch längeres Erhitzen das Glas so weit, daß sich dort genug Glasmasse angehäuft findet, um daraus die Kugel genügend dickwandig blasen zu können. Wenn diese Masse gehörig erweicht ist, so bläst man gelinde in das Rohr, um die Masse allmählig gleichförmig auszudehnen. Man erhitzt dann von neuem sehr gleichförmig und bläst unter beständigem Drehen langsam auf, bis die Kugel die gewünschte Dimension erlangt hat. Soll die Kugel an einem engen und dünnen Glasrohre von etwas beträchtlicher Größe sein, so bläst man sie lieber aus einem Stücke eines stärkeren Glasrohrs und löthet sie nachher auf das Ende des engeren Rohrs. Hiezu zieht man ein weiteres Rohr an zwei Stellen (Fig. 423) aus und verfährt dann, wie früher

Fig. 423.

(§ 696). Man schließt das eine Ende a und erhitzt dann den Theil A in der Flamme. Soll die Kugel bedeutenden Durchmesser haben, so schiebt man das Glas des Theiles A etwas zusammen, so daß er kürzer und dicker wird. Unter beständigem Drehen bläst man dann bei b bis endlich die Kugel die nöthigen Dimensionen erlangt hat. Durch Ausziehen der Kugel kann man sie mehr elliptisch gestalten. Die Kugel wird hierauf wie früher (§ 697) an das Glasrohr angelöthet. Um nun die Kugel von der Spitze zu befreien, worin sie am einen Ende ausläuft, bringt man diese in die Spitze der möglichst spitz verlängerten Flamme und zieht sie so ab. Man erweicht den zurückgebliebenen Knopf noch einmal und sucht ihn durch schwaches Blasen zu zertheilen.

§ 700. Um am einen Ende des Glasrohrs einen Trichter anzubringen, löthet man auf das Ende des Rohrs ein ausgezogenes Kugelrohr (§ 699), wie es Fig. 424 zeigt; die Spitze ab wird abgezogen (Fig. 525) und der Theil a nebst dem Kugelende erhitzt; wenn sie hinreichend erweicht sind, so bläst man sehr stark in das Rohr; man erhält dadurch eine zweite unregelmäßige Kugel (Fig. 426) an der ersten. Man bricht und feilt sie ab (Fig. 427), so daß nur ein gehöriger Rand stehen bleibt, den

man vor der Lampe abrundet und mit einem Metallstabe passend ausweitet (Fig. 428).

Fig. 424.

Fig. 425.

Fig. 426.

Fig. 427.

Die kleinen Glaskölbchen, worin man flüchtige Flüssigkeiten zur Analyse (§ 269) abwägt, werden, wie in § 699 angegeben ist, erhalten, nur bläst man sie aus engen dünnen Röhren.

Fig 428.

§ 701. Um ein Glasrohr an einer bestimmten Stelle abzusprengen, ritzt man es dort ringsum mit einem Feuerstein oder mit einer sehr scharfen dreikantigen Feile. Indem man das Rohr dann der Länge nach zieht, zerspringt es genau nach dem Feilstriche. Bei dickeren Röhren muß man das Rohr gleichzeitig etwas seitlich biegen, indem man es der Länge nach zieht.

Um dickeres Glas zu sprengen, wie z. B. einen Retorten- oder Kolben-Hals, macht man an der bestimmten Stelle ebenfalls zuerst eine kreisförmige Ritze und hält auf diese eine spitze hellglühende Kohle; durch allmähliges Vorrücken mit der Kohle führt man dann den entstandenen Sprung dem Feilstriche nach um den Hals herum.

Bei sehr dicken Glaswänden reicht das vorige Verfahren oft nicht aus, um sie zu sprengen. Man umwickelt dann den Cylinder oder das Rohr zu beiden Seiten der Stelle, wo gesprengt werden soll, fest mit Bindfaden; um diese Stelle, die nur soweit frei gelassen ist, daß sich eine starke Schnur zwischen den beiden Umwickelungen auf dem Glase bewegen kann, legt man einen starken Bindfaden herum und zieht rasch abwechselnd an beiden Enden dieser Schnur. Die Reibung bringt eine bedeutende Temperaturerhöhung hervor; läßt man dann einen Tropfen kaltes Wasser auf die Schnur fallen, so springt das Glas an der erhitzten Stelle scharf ab.

Gefärbte Gläser und Glasmalerei.

§ 702. Das Glas löst im Schmelzen die meisten Metalloxyde auf, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren, oft nimmt es dabei sehr schöne Farben an; in manchen Fällen sind jedoch besondere Vorsichtsmaßregeln nöthig, wenn die Farbe schön entwickelt und gut erhalten werden soll.

Eisenoxydul FeO färbt das Glas dunkel bouteillengrün, Eisensesquioxyd, Fe^2O^3, dagegen gelb. Kupferoxyd, CuO und Chromoxyd, Cr^2O^3, geben grüne Gläser, doch von verschiedenen Nüancen. Kobaltoxyd, CoO, giebt ein schön blaues Glas. Mangansesquioxyd, Mn^2O^3 färbt es violett. Ein Gemenge von gleichen Theilen Kobaltoxyd und Eisenoxyd färbt es schwarz. Kupferoxydul, Cu^2O, färbt das Glas sehr schön roth, aber so intensiv, daß das Glas seine Durchsichtigkeit fast gänzlich verliert, sobald der Gehalt an Kupferoxydul auf einige Procente steigt.

Mengt man sehr fein gepulvertes Krystallglas mit sehr wenig Zinnoxyd und tränkt die Masse mit einer passend verdünnten Lösung von Chlorgold, so giebt die getrocknete Masse beim Schmelzen ein schön purpurrothes Glas.

Wenn sich das färbende Metalloxyd im Ofen etwa zu einem anders oder gar nicht färbenden niedrigeren Metalloxyde reduciren könnte, so setzt man dem Gemenge etwas Salpeter zu, wie z. B. beim Mangansesquioxyde.

Ein schön gelbes Glas erhält man durch Zusatz von Kienruß zu einem Glassatze für gewöhnliches weißes Glas; je nach der Menge dieses Zusatzes variirt die Farbe vom Hellgelb bis zum tiefen Rothgelb.

§ 703. Um helle Gläser von solchen Metalloxyden zu erhalten, die das Glas sehr intensiv färben, wendet man plattirtes Glas an, d. h. man legt auf eine Platte des intensiv gefärbten Glases eine Platte von farblosem Glas; je nach der relativen Dicke der gefärbten und der farblosen Glasschicht fällt dann die Farbe des Ganzen heller oder dunkler aus. Man bereitet diese plattirten Gläser auf folgende Weise: Man hat im Ofen zwei

Häfen, den einen mit farblosem, und den anderen mit gefärbtem Glase. Der Glaser nimmt anfangs eine geeignete Menge der farblosen Glasmasse an die Pfeife; sobald diese etwas Festigkeit erlangt hat, taucht er die Masse in das farbige Glas, bis der Ueberzug hinlänglich dick ist. Das Ganze wird dann wie früher aufgeblasen (§ 688). Man erhält so Cylinder oder Platten, die auf der inneren Fläche farbloses Glas, auf der äußeren aber gefärbtes Glas zeigen.

Als Farben für Glasmalerei dienen gefärbte sehr leichtflüssige Gläser, die zu unfühlbarem Pulver zerrieben sind. Für die meisten Oxyde dient ein Glas aus 2 Th. Quarz, 2½ Bleioxyd und 1 Th. Wismuthoxyd. Da die färbende Kraft einiger Oxyde bei Gegenwart jener Oxyde von Blei und Wismuth im Glase wesentlich verändert wird, so wendet man in diesen Fällen einen Glassatz aus 2 Th. Quarz, 1½ Th. geschmolzenem Borax, ¼ Th. Salpeter und ¼ Th. kohlensaurem Kalk an. Man schmilzt die Gläser in Muffelöfen mit dem färbenden Metalloxyde zusammen. Das erhaltene Glas wird in ein unfühlbares Pulver verwandelt und mit etwas Terpenthin angerieben und so zum Malen gebraucht. Das bemalte Glas wird dann bis zum Schmelzen des aufgetragenen farbigen Glases in einer Muffel erhitzt, jedoch darf das Glas, auf dem gemalt ist, nicht zur Erweichung kommen.

Gewöhnlich werden die Glasgemälde aus Glasstücken zusammengesetzt, die in ihrer Masse gefärbt sind, auf deren einer Fläche die Conturen und Schatten aufgemalt sind. Die verschiedenfarbigen Glasstücke werden dann gehörig verbunden durch kleine Bleiplättchen, und die so gebildeten Scheiben erhalten Formen, welche zu den Conturen der Zeichnung am besten passen. Die bemalte Fläche wird dann nach außen gerichtet, so daß man sie durch das farbige Glas sieht.

Auf Email werden die Theilstriche und Ziffern der Zifferblättchen ganz ähnlich wie auf Glas aufgetragen.

Analyse des Glases.

§ 704. Wir wollen annehmen, das Glas enthielte Kieselsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Bleioxyd.

5 Gr. Glas zu einem unfühlbaren Pulver gerieben, werden mit 15 Gr. reinem kohlensauren Natron innig gemengt und in einem bedeckten Platintiegel über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge bis zum Schmelzen des Natrons erhitzt, wobei man zweckmäßig den Tiegel zu besserer Erhitzung mit einem kleinen Dom von dünnem Eisenblech umgiebt, der ein paar Centimeter über den Tiegel emporragt, und bewirkt, daß die Flamme den Tiegel von allen Seiten umspielt. Man erhält das kohlensaure Natron wenigstens 20 Minuten im Schmelzen. Ist der Tiegel ziemlich dickwandig, so gießt man die hinlänglich geschmolzene Masse auf ein kaltes großes Platinblech aus; ist der Tiegel dagegen dünn genug, so läßt sich der erstarrte Kuchen durch schwaches Drücken und Biegen der Tiegelwand leicht ablösen und fast ganz vollständig herausschütten; der Tiegel wird dann mehrmals mit Wasser, was mit Salpetersäure angesäuert ist, nachgespült. Die geschmolzene Masse übergießt man in einer Porcellanschaale zuerst mit wenig reinem und dann mit dem sauren Wasser, was zum Auswaschen des Tiegels diente, worauf man die Schaale entweder mit einem umgekehrten Glastrichter so bedeckt, daß die kleinen Tröpfchen, die durch die entweichende Kohlensäure emporgesprützt werden, nicht verloren gehen, sondern an der inneren Trichterwand herab wieder in die Schaale fließen, oder mit einem concaven Glasscherben, den man aus einem Kolben oder aus einer Retorte gesprengt hat. Allmählig setzt man dann Salpetersäure bis zum Ueberschusse hinzu und verdampft nach hinlänglicher Einwirkung der Säure das Ganze über dem Wasserbade völlig zur Trockne. Die trockne Masse benetzt man mit ein Paar Tropfen Wasser und übergießt sie dann mit heißer ziemlich verdünnter Schwefelsäure. Wenn man dann erkennt, daß nach längerem Stehen in der Wärme alles bis auf die Kieselsäure gelöst ist, so

filtrirt man diese ab, wäscht sie mit warmem Wasser rein aus, glüht und wägt sie.

Durch die Lösung leitet man Schwefelwasserstoffgas, wobei die Lösung zuletzt zum Kochen erhitzt wird, während noch Gas durchgeht, um die Abscheidung des Schwefelbleis zu befördern. Das abfiltrirte und gut ausgewaschene Schwefelblei wird mit dem Filter in einem Platintiegel verbrannt, hierauf mit etwas Salpetersäure und ein wenig Schwefelsäure benetzt, um alles Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln und endlich zum Rothglühen erhitzt. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Bleioxydes ergiebt sich der Gehalt des Glases an Bleioxyd.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung wird mit Ammoniumsulfhydrat gefällt, wodurch Thonerdehydrat, Schwefeleisen und Schwefelmangan gefällt werden. Den abfiltrirten und mit Wasser, dem etwas Ammoniumsulfhydrat zugesetzt ist, ausgewaschenen Niederschlag löst man noch feucht in Chlorwasserstoffsäure auf; die Scheidung der drei Oxyde kann dann nach dem (§ 659) beschriebenen Verfahren ausgeführt werden.

In der Lösung sind nun noch Kalk, Magnesia und die Alkalien enthalten. Durch Kochen und nachherigen Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure entfernt man das Ammoniumsulfhydrat, übersättigt dann mit Ammoniak und fällt mit oxalsaurem Ammoniak allen Kalk, als oxalsauren Kalk, wobei die Magnesia vermöge der anwesenden Ammoniaksalze in Lösung bleibt (§ 589).

Die Lösung wird nun stark eingedampft, mit überschüssigem kohlensauren Natron versetzt und völlig eingetrocknet, um alles Ammoniak zu verjagen. Man nimmt den Rückstand in Wasser auf, dabei bleibt die kohlensaure Magnesia unlöslich zurück.

§ 705. Nach dem eben beschriebenen Verfahren werden die Bestandtheile sämmtlich bestimmt bis auf die Alkalien, zu deren Bestimmung ein besonderes Verfahren nöthig ist. Man löst das Glas in Fluorwasserstoffsäure auf, die, weil sie sich schwer aufbewahren läßt, hiezu lieber jedes Mal frisch bereitet wird. Hiezu bedient man sich einer kleinen Platinretorte, die aus zwei Stücken (Fig. 429) besteht, ähnlich wie die (§ 204, Fig. 228) früher

beschriebene bleierne Retorte; nur greift der Obertheil, der Helm, mit glattem Rande dicht schließend in die untere Halbkugel ein.

In dieser unteren Schaale wird der sehr fein gepulverte Flußspath mit Schwefelsäure zum dünnen Brei angemengt. Andererseits thut man 5 Gr. äußerst fein gepulvertes Glas in einen großen Platintiegel, worin es mit etwas Wasser übergossen wird. Der Tiegel wird mit einem Platinblech bedeckt, worin sich zwei Löcher befinden; durch das eine taucht der Hals der Retorte eben unter die Oberfläche des Wassers oder statt des Halses ein auf den Hals dicht schließend passendes Platinrohr; durch das andere Loch steckt man einen Platinspatel, um das Glaspulver bisweilen

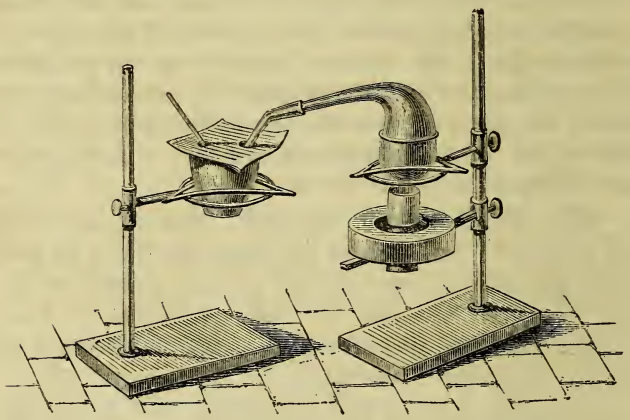


Fig. 429.

aufzurühren. Bei mäßigem Erwärmen der Retorte beginnt dann die Entwickelung der Fluorwasserstoffsäure; diese löst sich im Wasser des Tiegels und schließt das Glas unter Entwickelung von Fluorkieselgas auf. Wenn das Glas vollständig aufgeschlossen ist, so verdampft man vorsichtig im Platintiegel zur Trockne, übergießt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure und trocknet wiederum beinahe ganz ein. Nachdem so alle Fluorwasserstoffsäure entfernt ist, nimmt man die rückständigen schwefelsauren Salze in Wasser auf; dabei bleibt schwefelsaures Bleioxyd nebst etwas

Kieselsäure zurück. Aus der filtrirten Lösung fällt man durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und einen Theil der Magnesia und des Manganoxydes; dies letztere wird durch Zusatz von etwas Ammoniumsulfhydrat vollständig abgeschieden. Die filtrirte Lösung, worin sich alle Alkalien, einige Magnesia und Ammoniaksalze befinden, wird eingetrocknet. Der Rückstand wird durch starkes Rothglühen von den Ammoniaksalzen befreit und die rückständigen wasserfreien Salze gewogen. Man löst sie in Wasser auf und fällt mit Platinchlorid das Kali (vergl. § 527). Aus der Lösung scheidet man das überschüssig zugesetzte Platin durch Ammoniumsulfhydrat ab, und fällt nun die Magnesia mit phosphorsaurem Ammoniak (§ 592). Die Trennung des Kali vom Natron gelingt noch genauer, wenn man aus der letzten Lösung, welche die Alkalien nebst Magnesia als schwefelsaure Salze enthält, alle Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällt und das überschüssige Chlorbaryum wiederum durch etwas kohlensaures Ammoniak ausfällt. Die vom schwefelsauren und vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung wird eingetrocknet und durch sehr schwaches Glühen von Salmiak befreit; der Rückstand wird in möglichst wenig heißem Wasser aufgelöst und mit etwas reinem, feingeschlämmten rothen Quecksilberoxyde gemengt, zur Trockne verdampft und geglüht. Dabei zersetzt sich das Chlormagnesium mit dem Quecksilberoxyde in Quecksilberchlorid, was sich nebst dem überschüssig zugesetzten Quecksilberoxyde verflüchtigt, weshalb man dies wegen der giftigen Dämpfe unter einem gut ziehenden Rauchfange ausführen muß. Wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, so lösen sich Chlorkalium und Chlornatrium auf, die sich nun als Chlormetalle genauer durch Platinchlorid trennen lassen (§ 527), als die schwefelsauren Alkalien. Die Magnesia bleibt, als unlöslich in Wasser, zurück und wird abfiltrirt, geglüht und gewogen. Das Natron ergiebt sich aus dem Verluste, wenn man die Magnesia und das Kali, als schwefelsaure Salze berechnet, von dem Gesammtgewichte der schwefelsauren Salze abzieht.

Ueber Fabrikate aus gebranntem Thon.

§ 706. Der reine Thon, sowie auch verschiedene Gemenge desselben mit Sand und anderen erdigen Substanzen bilden mit Wasser mehr oder weniger plastische Massen, die nach dem Trocknen und Erhitzen feste Massen bilden. Wir wollen die sehr mannigfaltigen Fabrikate, die durch das Brennen der verschiedenen Thonarten erhalten werden, hier unter dem Namen der irdenen Waaren zusammenfassen.

Der gebrannte Thon, wie auch schon der stark getrocknete, haftet stark an der Zunge; diese Eigenschaft beruht darauf, daß die Masse von einer Menge kleiner Haarröhrchen-Kanäle durchzogen ist, die die Feuchtigkeit der Zunge rasch einsaugen, so daß diese fest an den Thon geklebt wird. In Folge dieser Porosität lassen Thongefäße das Wasser durch ihre Wände hindurch. Um sie wasserdicht zu machen, überzieht man sie mit der sogenannten Glasur, einem Ueberzuge, der weder von Wasser aufgelöst, noch davon durchdrungen wird. Bei feineren irdenen Waaren, wie beim Porzellan besteht die Glasur stets aus einer glasigen Masse, die in ihrer Zusammensetzung mit der Masse selbst große Aehnlichkeit hat; sie muß zwar nicht sehr leichtflüssig sein, aber doch früher schmelzen, ehe die Masse selbst in Folge von Erweichung ihre Form verlieren kann. Die Glasur dringt dann so tief in die Masse, daß man die Grenze zwischen beiden auf einem Bruchstücke nicht bestimmen kann. Um dies zu erreichen, ist aber eine hohe Temperatur, also viel Brennmaterial erforderlich; demnach kann eine derartige Glasur nur bei den theureren feineren Waaren, nicht aber bei den gewöhnlichen Waaren angewandt werden.

Das Material zum Porzellan muß sehr sorgfältig ausgewählt und vorbereitet werden; die Masse bleibt nach dem Brennen farblos, auch die Glasur kann farblos bleiben. Die gewöhnlichen Töpferwaaren dagegen, die aus unreinem, oft sehr eisenhaltigen Thon gemacht werden, nehmen beim Brennen eine ziegelrothe Farbe an und man pflegt sie mit einer undurchsichtigen dunkeln

Glasur zu überziehen, die als eine getrennte Schicht die Masse überzieht, ohne in sie einzudringen.

Bei dem reinen Thon ist die Plasticität zwar am ausgezeichnetsten, aber die Masse zieht sich beim Brennen auch am meisten zusammen; die Folge dieses sogenannten Schwindens der Masse beim Brennen ist, daß sich die Gegenstände im Ofen verziehen und auch Risse bekommen. Um diesem abzuhelfen, setzt man dem Thon eine andere Substanz zu, die im Allgemeinen Cäment genannt wird. Da der reinere und sehr plastische Thon fetter Thon heißt, so nennt man jene Versetzung des fetten Thons mit einem Cämente das Entfetten. Für gewöhnliche Töpferwaaren dient Quarzsand als Cäment; auch gemahlene Ziegelsteine und dergl. dienen dazu. Mit der Verminderung der Plasticität nimmt die Leichtigkeit der Bearbeitung ab, dagegen die Porosität zu; ein wasserdichter Ueberzug wird hier also um so nothwendiger.

Wird der Thon mit einer Substanz gemengt, die bei der Temperatur zu schmelzen beginnt, bei der der Thon gebrannt wird, so erhält man nach dem Brennen eine durchscheinende Masse. Da die Schmelzung nur die zugesetzte Substanz und nicht den Thon ergriffen hat, so ist dann die Form der gebrannten Waaren beim Brennen nicht verändert. Beim Brennen wird die Masse dicht und hart, so daß man keiner Glasur mehr bedürfte, um sie wasserdicht zu machen. Indessen bringt man sie hier doch gewöhnlich an, sowohl um den Sachen ein besseres Ansehn zu geben, als auch um ihre rauhe Oberfläche zu glätten. Der sich verglasende Zusatz besteht oftmals in Feldspath, oft setzt man aber auch nur Kalk hinzu, der mit dem Thon ein Doppelsilicat von kieselsaurer Thonerde mit kieselsaurem Kalk bildet, was leichter schmelzbar ist, als der Thon für sich. Eisenoxyd wirkt ebenso; da es aber die Masse färbt, so kann es nur bei gemeinen Töpferwaaren dienen. Die Menge der verglasenden Substanz, die man zusetzen darf, wird dadurch auf gewisse Grenzen beschränkt, daß die Plasticität des Thons durch jenen Zusatz bedeutend vermindert wird.

§ 707. Wir wollen die verschiedenen Fabrikate aus gebranntem Thon in zwei große Klassen theilen:

1) Fabrikate aus Thon, die beim Brennen in ihrer Masse

so stark zusammen sintern, daß sie wasserdicht werden: Hiezu gehört das Porzellan und das eigentliche Steingut.

2) Fabrikate aus Thon, die nach dem Brennen porös bleiben: Hiezu gehört: die Fayence und das gewöhnliche Töpfergut.

Fabrikate aus Thon, die beim Brennen zu einer dichten Masse zusammensintern.

§ 708. Das reinste Fabrikat dieser Art ist das Porzellan, es erfordert die größte Sorgfalt. Seine Fabrikation mag hier zunächst folgen.

Porzellan.

§ 709. Als Thon dient bei der Porzellanfabrikation der Kaolin, ein Verwitterungsprodukt feldspathreicher Gesteine; am häufigsten ist es sehr feldspathreicher Granit, manchmal Porphyr, seltener Trachyt, woraus bei der Verwitterung der Kaolin entsteht. Der Feldspath dieser Gesteine hat dort eine verschieden weit gehende Verwandlung erlitten. Bisweilen ist alles kieselsaure Alkali verschwunden, bisweilen nur ein Theil desselben; oft findet man in einer Kaolinhülle noch Kerne von unverändertem Feldspath, wodurch die Schmelzbarkeit der Masse wesentlich vermehrt wird. Solche Stücke von Feldspath, wie auch Quarzstücke, müssen aus dem Kaolin abgeschieden werden. Dies kann meistens leicht durch Schlämmung geschehen, da der Kaolin gewöhnlich sehr zerreiblich ist; oder man pulvert denselben vorher durch Stampfen oder durch Mahlen unter vertikalen Walzen. Der pulverige Kaolin wird dann in großen Bottichen in Wasser vertheilt und mittelst eines Schaufelrades innig mit dem Wasser gemengt. Die gröberen Theile sammeln sich am Boden des Behälters; das schlammige Wasser wird in einen zweiten Behälter abgelassen, dort läßt man es ein wenig ruhig stehen, wo sich dann die kleineren Feldspath- und Quarzkörner abscheiden. Man läßt das Wasser nun in einen dritten Behälter abfließen, wo man es der

Ruhe überläßt, bis sich aller Kaolin abgesetzt hat, worauf man das klare Wasser abläßt nnd den thonigen Schlamm trocknen läßt.

Der Kaolin von Saint-Yrieux bei Limoges, der in den französischen Porzellanfabriken fast ausschließlich angewandt wird, besitzt nach dem Schlämmen folgende mittlere Zusammensetzung:

Kieselsäure	48,0
Thonerde	37,0
Kali	2,5
Wasser	12,5
	100,0

Der gewaschene Kaolin von Morl bei Halle, welcher in den Berliner Porzellanfabriken angewandt wird und ein Verwitterungsprodukt eines quarzführenden Porphyrs ist, enthält nach dem Glühen:

Kieselsäure	71,42
Thonerde	26,07
Eisenoxyd	1,93
Kalk	0,13
Kali	0,45
	100,00

Betrachtet man diesen Koalin mit der Lupe, so erkennt man leicht, daß dies ein Gemenge von Kaolin mit zahlreichen Quarztheilchen ist; um daraus Porzellanerde zu erhalten, mengt man es mit einer gewissen Menge von fein gepulvertem Feldspath.

Der Kaolin von Limoges bedarf dagegen eines Zusatzes von Quarzsand, der vorher höchst fein gepulvert wird, und einer gewissen Menge von kohlensaurem Kalk. In der Fabrik von Sèvres, bei Paris, wendet man je nach der Art des zu bereitenden Porzellans verschiedene Mischungen an, nämlich:

	Service-Teig.	Sculptur-Teig.
Geschlämmter Kaolin	64,0	62,0
Kreide von Bougival	6,0	4,0
Sand von Aumont	20,0	17,0
Feldspathsand	10,0	„
Quarziger Feldspath	„	17,0
	100,0	100,0

§ 710. Der Feldspath und der Quarz, die mit dem Thon gemischt werden sollen, müssen, um leichter zerrieben werden zu können, zuerst abgeschreckt werden, d. h. zum Rothglühen erhitzt und in kaltes Wasser geworfen werden, danach werden sie unter vertikalen Walzen zu einem unfühlbaren Pulver gemahlen und durch Schlämmung von den groben Körnern befreit.

Der Kaolinteig wird dann noch feucht mit dem Teig von Quarz und Feldspath gemengt und zwar so genau und innig, als nur möglich. Das Gemenge läßt man dann so weit trocknen, als es zur weiteren Bearbeitung erforderlich ist. Dies Trocknen fördert man entweder durch Pressen des Schlammes in Säcken aus dichter Leinewand, oder durch Erwärmen in besonderen Trockenöfen, oder durch Aussetzen desselben an die freie Luft in Gypskasten, die durch die Porosität ihrer Wände die Verdunstung des Wassers erleichtern.

Wenn die Masse dann fester geworden ist, muß sie durch langes Kneten inniger gemischt werden. Hiebei muß höchst sorgfältig aller Staub und dergl. abgehalten werden, denn ein Haar reicht z. B. hin, um ein Stück zu verderben. Dies Kneten geschieht entweder durch Treten mit den Füßen oder durch Stampfen der in Kugeln getheilten Masse in hölzernen, mit Blei gefutterten Kästen mittelst hölzerner Stempel. Wenn die Masse auf dem Bruche durchaus kein Luftbläschen im Inneren mehr erkennen läßt, so ist sie hinreichend bearbeitet. Solche eingeschlossene Luft verdirbt das Porzellan auf dieselbe Weise, wie eingeschlossene organische Substanzen, indem beim Brennen das entweichende Gas Blasen oder Spalten bildet.

Die so vorbereitete Masse könnte zwar verarbeitet werden; sie verbessert sich aber noch bedeutend, wenn sie längere Zeit, mehrere Jahre in feuchten Kellern liegen bleibt, wobei sie in die sogenannte Fäulniß übergeht; sie schwärzt sich im Inneren und riecht deutlich nach Schwefelwasserstoff. Die geringe Menge der beigemengten organischen Stoffe geht nämlich in Verwesung über, wobei sie zugleich auf die wenigen anwesenden schwefelsauren Salze reducirend einwirkt und sie in Schwefelmetalle verwandelt, die sich

dann wieder durch die feuchte Kohlensäure der Luft in kohlensaure Salze verwandeln.

§ 711. Der fertige Thon wird nun zuerst noch einmal mit der Hand geknetet und fest zu Kugeln geballt, die nun heftig auf den Arbeitstisch geworfen werden. Wenn die während der Fäulniß entwickelten Luftblasen durch diese Behandlung entfernt sind, so kann die Verarbeitung des Thons auf verschiedene Art ausgeführt werden, die hauptsächlichsten sind:

1. Die Arbeit auf der Drehscheibe.
2. Das Formen durch Eindrücken.
3. Das Gießen.

Die Drehscheibe (Fig. 430) besteht aus einer vertikalen Achse, die unten mit einer großen hölzernen concentrischen Scheibe ver-

Fig. 430.

sehen ist, welche der Dreher mit dem Fuße in Bewegung setzt. Am oberen Ende dieser Achse sitzt eine zweite Scheibe von kleinerem Durchmesser, auf deren Mittelpunkt der Teig gelegt und

während der Drehung aus freier Hand möglichst genau geformt wird. Beim Drehen von sehr großen Gegenständen wird zuerst ein Stück der Masse zum untersten Theile geformt; ein zweites Stück Masse wird dann aufgesetzt und geformt u. s. w., bis das Ganze vollendet ist. Eine Patrone und mehrere Maße leiten hiebei gewöhnlich den Dreher.

Da bei dieser ersten Arbeit, dem sogenannten Aufdrehen, die Form der Stücke selten regelmäßig genug ausfällt, so läßt man diese Stücke an der Luft etwas trockner und fester werden. Das Stück kommt dann auf die Drehscheibe und indem ein Messer daran gehalten wird, dreht man soviel davon ab, daß die sehr ebenen und glatten Wände nur die erforderliche Stärke behalten. Die Drehspäne werden mit frischem Thon zusammengeknetet, der dadurch besondere Eigenschaften erlangt.

§ 712. Wenn mit den vorigen Arbeiten das Formen durch Eindrücken verbunden wird, so läßt sich dadurch vieles abkürzen. Um z. B. einen Teller anzufertigen, wird aus einer passenden Menge von Thon zuerst aus freier Hand auf der Drehscheibe ein flacher Cylinder geformt, dessen oberer Rand dann umgeschlagen wird, so daß dadurch ein grob geformter Teller entsteht. Man stellt dann die Drehscheibe still, schneidet mittelst eines Messingdrathes (Fig. 431) den Teller an seiner Basis ab und nimmt ihn von der Drehscheibe. Sobald er etwas trockner und fester geworden ist, legt man ihn umgekehrt auf eine Gypsform (Fig. 432), die im Relief die Form zeigt,

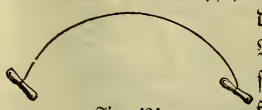


Fig. 431.

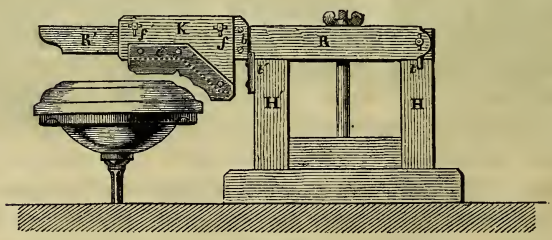


Fig. 432.

welche der Teller inwendig haben soll. Er wird fest auf die Form gedrückt, um sich derselben genau anzuschließen, und nun das Ganze in Drehung gesetzt. Der Dreher läßt nun ein verstellbares Messer aus Messing oder noch besser aus Stahl c ganz allmählig nieder, was von der Unterseite des Tellers nach und nach so viel abnimmt, daß der Teller nur noch die nöthige Stärke behält. Gewisse Striche am Schieber des Messers gestatten dem Arbeiter, die der jedesmaligen Stellung des Messers entsprechende Stärke des Stückes zu beurtheilen. In einigen Fabriken drückt man ganz einfach Thonplatten von passender Dicke auf die Gypsform mittelst eines Schwammes fest auf (Fig. 432) und formt dann den Teller mit dem Schablonen-Messer c, wie es eben beschrieben ist.

§ 713. Die bei der Thonförmerei angewandten Formen macht man stets aus einer Substanz, die Wasser einsaugen kann, gewöhnlich aus Gyps nach einem Modell aus Gyps oder aus gemeinem Thon, oder auch aus Metall, wenn man sehr viel Gypsformen von einem Modelle abzugießen hat. Oft muß die Form aus mehreren Stücken zusammengesetzt werden, die auseinander genommen werden, um das geformte Stück heraus zu nehmen. Es wird dann von der Form selbst eine Art Hülse oder Futteral abgegossen, worin die zusammengesetzte Form zusammengehalten wird. Da der Thon in Folge der Wasserabsorption durch die poröse Form etwas schwindet, so löst sich das Stück leicht aus der Form. Mit einem Messer werden die erhabenen Nähte so gut als möglich fortgeschafft; es ist jedoch hiebei von Wichtigkeit, daß man sie nur an solche Stellen verlegt, wo ihre Spuren nicht viel schaden.

Die zur Fabrikation runder Stücke bestimmten Formen, wie z. B. für Säulen und Henkel, bestehen aus zwei genau auf einander passenden gleichen Stücken; man formt die Masse in die beiden getrennten Hälften und preßt diese dann, so lange sie noch weich genug ist, um zu kleben, aufeinander. Man läßt dann die Feuchtigkeit etwas von der Form einsaugen, nimmt das Stück aus der Form und schabt die erhabenen Nähte sorgfältig ab.

§ 714. Müssen an ein Hauptstück mehrere Stücke angesetzt werden, so läßt man dieselben vorher nicht ganz austrocknen; an dem Hauptstücke sind die Ansatzstellen gefurcht, um sie rauh zu machen. Sie werden dann mit einem dicken Brei aus Thon und Wasser, dem sogenannten Schlicker, mittelst eines Pinsels bestrichen, worauf das Ansatzstück geschickt angeklebt wird. Das Schwinden, die Zusammenziehung der Masse beim Brennen zeigt sich bei den auf der Drehscheibe gearbeiteten Stücken von der Kreisbewegung abhängig, nach der die Masse geformt wurde, ja selbst von der Richtung, nach der dabei ein Druck stattfand. Beim Brennen zieht sich das Stück kreisförmig zusammen und wenn ein Griff vor dem Brennen genau vertikal angesetzt war, so zeigt er nach dem Brennen eine schiefe Stellung. Der Arbeiter muß deshalb nach der Länge und Form des Gefäßes zu beurtheilen wissen, wie stark geneigt ein Griff angesetzt werden muß, wenn er nach dem Brennen vertikal stehen soll.

§ 715. Einige Gegenstände von besonderen Formen werden durch Guß geformt. Gießt man Thonschlamm oder Schlicker in eine poröse Gypsform, so saugt letztere eine große Menge Wasser aus dem Schlamme ein und ein Theil des Thons bleibt in der Form fest hängen. Nach 4 — 5 Minuten läßt man den noch flüssigen Schlicker ausfließen. Die 2 — 3 Millim. dicke Schicht erhärtet bald so weit, daß nach einigen Minuten neuer Schlicker eingegossen werden kann und sich eine neue Schicht fest auf die erste legt. Man fährt in dieser Weise fort, bis die Schicht eine hinlängliche Dicke erlangt hat.

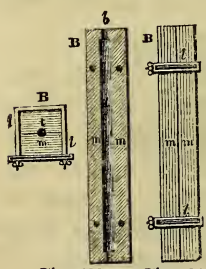


Fig. 433. Fig. 434.

Auf diese Weise werden Röhren und Retorten aus Porzellan angefertigt, sowie auch manche andere hohle Stücke, wie z. B. die Schnäbel der Theetöpfe. Als Beispiel mag hier die Fabrikation der Röhren kurz beschrieben werden. Die Form besteht aus zwei ganz gleichen Theilen (Fig. 433), die einen halbcylindrischen Kanal darstellen, der in zwei engere kurze Rillen a, b, endigt. Die beiden

Hälften werden mittelst der Schraubenbänder l, l, (Fig. 434) vereinigt, so daß man einen cylindrischen Kanal erhält, der an seinen Enden geöffnet ist; vorher werden die Kanäle mittelst eines Dachspinsels mit einem dünnen Ueberzuge von Schlicker bestrichen.

Der zum Guß bestimmte Schlicker befindet sich in einem Kübel, der mit einem Hahn versehen ist; unter diesem steht ein zweiter Kübel, der ein Queerholz trägt, auf dem ein conischer Lederpfropfen befestigt ist, der genau die untere Oeffnung der Form schließt, während sich die obere Oeffnung gerade unter dem Hahn befindet. Man öffnet nun den Hahn und läßt den Kanal voll Schlicker laufen. Durch Absorption von Wasser in der porösen Form sinkt das Niveau der Flüssigkeit in derselben rasch, man füllt deshalb nach. Die Form wird dann von dem Lederpfropf abgehoben, damit der flüssig gebliebene Schlicker ausfließt. Man läßt die Form einige Minuten ruhig stehen, stellt sie dann mit dem vorher oberen Ende auf den Lederpfropf und füllt sie von Neuem. Ist die Schicht noch nicht dick genug, so muß noch zum dritten Male gefüllt werden. Nach 3—4 Stunden kann man das Stück aus der Form nehmen und die Nähte mit einem Messer abschaben.

§ 716. Die nach einem dieser Verfahren geformten Gegenstände kommen dann zum ersten Brennen, dem sogenannten Verglühen. Hiedurch wird die Masse völlig trocken und fest; sie bleibt aber auch sehr porös und erhält nun die Glasur und kommt dann zum zweiten stärkeren Brennen in den Gutofen oder Glattbrennofen.

Aus dem oben (§ 706) angegebenen Zwecke der Glasur geht hervor, daß dieselbe eine gewisse Verwandtschaft zur Thonmasse haben muß, damit sie sich über die Stücke vollkommen ausbreitet, und keinen Theil entblößt läßt. Diese Verwandtschaft darf indessen auch nicht so groß sein, daß die Glasur ganz von der Masse eingesogen wird, so daß an der Oberfläche kein hinlänglicher Ueberzug zurück bleibt. Die Glasur muß leichtflüssiger sein, als der Thon; aber auch nicht zu leichtflüssig, damit sie nicht schmilzt, ehe die Masse gar gebrannt ist, nicht an den Stücken herabfließt und nicht ganz eingesogen wird. Endlich muß auch die Glasur

bei Temperatur-Veränderungen ziemlich dieselbe Ausdehnbarkeit zeigen, wie die Masse; wenn diese Bedingung, die überhaupt bei allen irdenen Fabrikaten die größten Schwierigkeiten darbietet, nicht erfüllt ist, so zerspringt die Glasur nach allen Richtungen.

Für das Porzellan von Sèvres dient ein Gemenge eines Feldspathgesteines mit Quarz ohne alles Andere als Glasur; nur wählt man das Gestein ärmer oder reicher an Quarz, je nachdem man die Glasur mehr oder weniger leichtflüssig haben will.

Das Feldspathgestein wird in Wasser unter Walzen fein gemahlen und durch Schlämmen gereinigt. Die feinste Portion wird in Wasser aufgeschlämmt und mit etwas Weinessig versetzt, wodurch die Theilchen besser in Suspension gehalten werden.

Die meisten Porzellanwaaren erhalten die Glasur, wenn sie noch porös aus dem Verglühofen kommen; diese werden dann durch rasches Eintauchen in den Glasurschlamm gleichförmig mit demselben überzogen. Mittelst eines Messers und eines Stückes Filz kann man die Glasur da fortnehmen, wo keine Glasur angebracht werden soll; dagegen bestreicht man die zu glasirenden Stellen, wo man angefaßt hat, mit einem Pinsel mit der Glasur.

Wenn die Glasur auf dem verglühten Porzellan gut haften soll, so muß dessen Oberfläche völlig rein sein, vor allen frei von aller Fettigkeit, weshalb der Arbeiter alles Angreifen mit der Hand möglichst vermeidet. Man benutzt diesen Umstand bisweilen, um gewisse Stellen vor der Annahme der Glasur zu schützen, indem man sie mit einem geschmolzenen Gemenge von Wachs und Talg bestreicht.

Da die Menge der Glasurmasse, die auf einem Stücke Porzellan haftet, mit der Menge der Flüssigkeit in geradem Verhältnisse steht, die von dem Stücke im Augenblick des Eintauchens absorbirt wurde und folglich die in ihr schwebenden festen Theile auf der porösen Oberfläche absetzte, so läßt sich die Stärke der Glasurschicht dadurch beliebig vermindern, daß man die absorbirende Kraft des Porzellans vermindert, indem man es vorher mehr oder wenig stark mittelst eines Pinsels mit Wasser bestreicht.

Hat das Porzellan schon so starke Hitze erlitten, daß es an der Oberfläche nicht mehr die hinlängliche Porosität besitzt, um sich beim Eintauchen in den Glasurschlamm hinlänglich und gleichförmig mit demselben zu überziehen, so muß dies durch Anstreichen mit dem Pinsel oder durch Begießen geschehen.

§ 717. Die Porzellanöfen haben meistens zwei oder drei Etagen. Die oberste Etage, wo die Temperatur am niedrigsten bleibt, dient als Verglühofen, in der untersten und mittleren wird das glasirte Porzellan gar gebrannt.

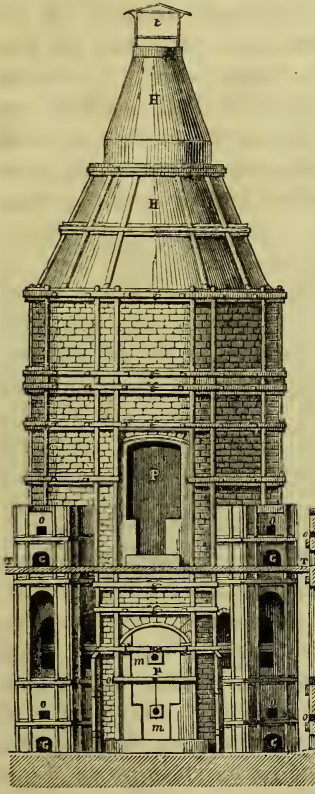


Fig. 435.

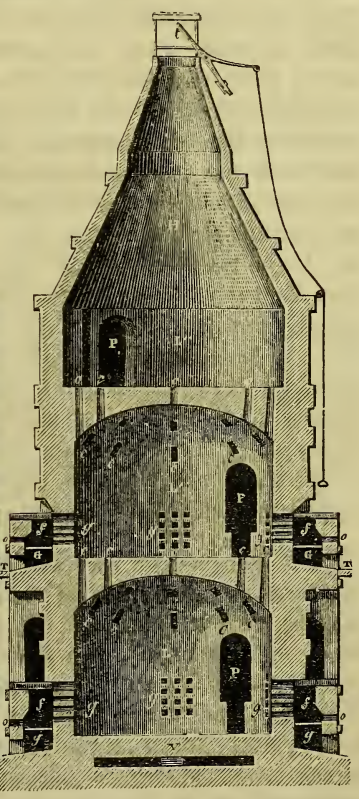


Fig. 436.

In Fig. 435 und 436 ist der Porzellanofen von Sèvres mit seinen drei Etagen dargestellt. Fig. 435 zeigt ihn von außen; Fig. 436 stellt einen vertikalen Durchschnitt desselben nach seiner Achse dar. L'' ist der Verglühofen, L' und L sind die eigentlichen Gutöfen oder Glattbrennöfen; von diesen beiden letzteren wird jeder durch 4 äußere Flammöfen f geheitzt; sie bestehen aus dem rechteckigen Feuerraume f, der unten von einem Roste begränzt wird. Durch mehrere rechteckige Oeffnungen g in der anliegenden Ofenwand zieht die Flamme von dem Heerde f in den Ofen; der Aschenfall, sowie die Oeffnungen o lassen sich von außen schließen. Wenn das zu brennende Porzellan im Ofen auf die gleich zu beschreibende Art angeordnet ist, so wird auf dem Roste ein Feuer aus klein gehauenem Holz angemacht und darauf der Aschenfall geschlossen. Die Luft tritt durch die Oeffnung o ein und zieht durch g in den Ofen, der selbst als Kamin dient, ab. Die in den Ofen gezogene Flamme nebst Rauch gelangt mittelst der Kanäle c, c, c...., aus den unteren Etagen L und L' in die oberste Etage L'', aus der die Gase durch die obere Oeffnung t abziehen, die sich mittelst einer Klappe beliebig weit schließen läßt. In den Oefen f brennt man Holz von Birken oder von Zitterpappeln; Steinkohlenfeuer hat sich bis jetzt nicht anwendbar erwiesen, wenigstens nicht für feines Porzellan; weil die Hitze in der Nähe der Kanäle g zu hoch stieg und sich dann zu ungleich in den verschiedenen Räumen verbreitete; auch erhält das Porzellan leicht durch die rußende Flamme des Steinkohlenfeuers eine gelbliche Färbung, wodurch es sehr an Werth verliert.

Der Porzellanofen wird aus feuerfesten Mauersteinen gebaut, und durch ein äußeres eisernes Gerüst getragen, dessen Construktion sich deutlich genug aus Fig. 435 ergiebt. Jede Etage hat eine große Oeffnung P, zum Füllen und Ausleeren des Ofens, die während des Brennens zugemauert wird. Man läßt in dieser Mauerung einige kleine Oeffnungen m (Fig. 435), durch die kleine glasirte Porzellanplatten, die sogenannten Probescherben, beliebig herein und heraus geschoben werden können, um daran den Verlauf des Brennens zu erkennen.

§ 718. Die zu brennenden Porzellanstücke dürfen nicht unbedeckt in den Ofen gesetzt werden, weil sonst die mit dem Rauch fortgeführte Asche an der erweichten Glasur kleben und sie verderben würde; ferner dürfen sich die verschiedenen Stücke nirgends berühren, weil sie sonst an einander kleben würden. Jedes Porzellanstück muß deshalb in eine passend geformte Kapsel, Casette, gestellt werden.

Die Kapseln müssen aus feuerfestem Thon bestehen und jedenfalls schwerer schmelzbar sein, als das Porzellan. Man nimmt für sie eine grobe Thonmasse, damit sie raschen Temperaturwechsel ohne zu springen vertragen und oftmals dienen können. Der zu ihrer Darstellung angewandte feuerfeste Thon wird durch Schlämmen sorgfältig von allen Quarz-, Kalk- und Schwefelkies-Körnern gereinigt, und mit einer passenden Menge (in Sèvres mengt man den geschlämmten plastischen Thon mit der anderthalbfachen Menge) höchst fein gemahlener Scherben von alten Kapseln gemengt.

Die Kapseln und Unterlagen werden ebenso gearbeitet, wie das Porzellangut, nur gröber. Der Teig wird durch Treten gemengt und auf der Drehscheibe geformt, aber nur einfach aufgedreht. Die Kapseln bestehen oft aus zwei Theilen: aus einer äußeren Hülle, die meist cylindrisch ist, und aus einem platten Boden, worauf das Porzellangut zu stehen kommt. Sie erhalten aber auch oft je nach den Formen der einzelnen Stücke ganz besondere Formen. Fig. 437 zeigt die Aufschichtung einer Reihe von Tellern; wie man sieht, besteht jede Casette aus einer cylindrischen Hülle t und aus einem besonderen Behälter i, dessen Form sich fest der Tellerform anschließt und auf dessen Boden der Fuß des Tellers steht. Die Casetten werden zu vertikalen Pfeilern aufgeschichtet.

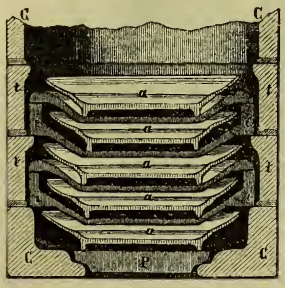


Fig. 437.

Die Anordnung des Gutes im Ofen erfordert eine besondere Umsicht: einestheils muß man möglichst viel in den Ofen bringen,

ohne doch die Abzugslöcher im Gewölbe zuzusetzen, anderentheils muß auch zwischen den aufgeschichteten Säulen der gehörige Zwischenraum bleiben, damit sich die Flamme im Inneren richtig vertheilen kann. Die Stücke, welche die stärkste Hitze verlangen, kommen zunächst den Zuglöchern g zu stehen. Die Casettensäulen sind mit einander durch kleine irdene Stäbchen verbunden.

§ 719. Fig. 438 mag die Anordnung im Ofen anschaulich machen: einige Casettensäulen sind durchschnitten gezeichnet, um von der Anordnung des Gutes im Inneren der Kapseln ein Bild zu geben.

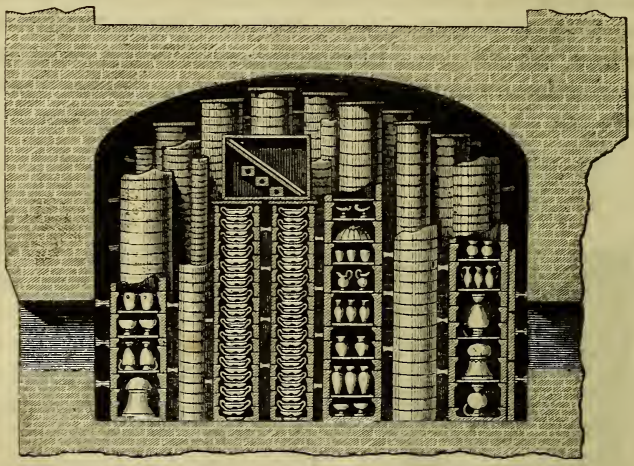


Fig. 438.

Wenn man auch die Glasurmasse an den Stellen, wo ein Stück mit der Unterlage in Berührung kommt, vor dem Einbrennen sehr sorgfältig und fast vollständig entfernt, so kann die Porzellanmasse doch an manchen Punkten festkleben, wenn man nicht die Unterlage mit einem Anstriche aus sandigem Thon versieht, der das Ankleben verhindert.

Die Fugen der Kapseln oder Casetten werden mit einem Thonkitt aus 30 Th. plastischem Thon und 70 Th. Quarzsand verstrichen.

Wenn dann das Gut im Ofen aufgeschichtet ist und die Thüren vermauert sind, beginnt man zu feuern, und zwar unten, während die oberen Feuerheerde f geschlossen sind. Glaubt man das Gut in der unteren Etage gar gebrannt, so werden die Ofenzüge in den oberen Etagen geöffnet, bevor noch das Feuer in dem unteren Ofen völlig verbrannt ist. Wenn es auf den Oefen der mittleren Etage etwa eine Stunde gebrannt hat, schließt man in der unteren Etage alle Löcher, und zum Theil auch die der mittleren Etage. So unterhält man das Feuer sorgfältig, bis die Stücke der mittleren Etage gar gebrannt sind. Man läßt den Ofen völlig erkalten; die Vermauerung der Thüren P wird dann wieder aufgerissen und der Ofen ausgeleert.

Das gar gebrannte Porzellan muß nun höchst sorgfältig nachgesehen werden. Nur die völlig fehlerfreien Stücke werden als Porzellan von erster Qualität betrachtet, die übrigen Stücke werden weiter fortirt, je nach der Bedeutung ihres Fehlers.

§ 720. Das eben beschriebene Porzellan pflegt man hartes oder chinesisches Porzellan zu nennen. Eine andere Art, die keiner so hohen Temperatur zum Brennen bedarf und folglich billiger verkauft werden kann, ist das weiche oder das französische Porzellan. Der Porzellanthon dazu muß leichtflüssiger sein, als der zum chinesischen Porzellan dienende; was man durch stärkeren Zusatz von Alkalihaltigen Substanzen erreicht, wozu bald Feldspath, bald kohlensaure, bald salpetersaure Alkalien dienen. Die Glasur dieses Porzellans muß auch viel leichtflüssiger sein, als die des harten chinesischen Porzellans; zu diesem Zwecke setzt man ihr etwas Bleioxyd zu.

Bisweilen hat die Masse für das weiche Porzellan eine andere Zusammensetzung, als das harte Porzellan. So war die Zusammensetzung des früheren weichen Porzellans von Sèvres, des sogenannten vieux Sèvres, folgender Art:

Zuerst wurde in einem Ofen folgendes Gemenge gefrittet:

Sand von Fontainebleau	60,0
Geschmolzener Salpeter	22,0
Kochsalz	7,2
Alaun	3,6
Soda von Alicante	3,6
Gyps von Montmartre	3,6
	100,0

Man mengte 75 Th. der obigen Fritte mit 17 Th. weißer Kreide und 8 Th. Mergelkalk von Argenteuil, worauf man, um den Teig bindend zu machen, schwarze Seife oder Gummi hinzusetzte.

Zur Glasur mengte man:

Geglühten Sand von Fontainebleau	27
Geglühten Feuerstein	11
Kohlensaures Kali	15
Kohlensaures Natron	9
Bleiglätte	38

Steingut.

§ 721. Steingut oder Steinzeug unterscheidet sich vom Porzellan nur dadurch, daß seine Masse mehr oder weniger gefärbt ist und das Ganze mit weniger Sorgfalt bearbeitet wird. Der Thon, der dazu dient, ist in Folge seines Gehaltes an Eisenoxyd leichter schmelzbar als Kaolin; bisweilen erhöht man seine Schmelzbarkeit noch durch Zusatz von Kalk oder von alkalischen Substanzen. Der Thon wird bald mit Quarzsand, bald mit gemahlenem gebrannten Thon gemengt. Der Thon wird fast nie geschlämmt oder höchstens mit der Hand, um beigemengte grobe Stücke von Quarz oder Kalkstein abzuscheiden. Das Formen geschieht aus freier Hand auf der Drehscheibe. Die lufttrocknen Stücke werden bei einer eben so hohen Temperatur gebrannt, als

das eigentliche Porzellan. Gewöhnlich erhält das Steingut keine eigentliche Glasur, sondern nur einen sehr leichten oberflächlichen glasurartigen Ueberzug durch folgenden Kunstgriff: Wenn das Steingut im Ofen bereits eine sehr hohe Temperatur erlangt hat, wirft man ein paar Hände voll feuchtes Kochsalz in den Ofen. Das Salz verflüchtigt sich und sein Dampf mit Wassergas gemengt zersetzt sich, wenn er mit den Thonflächen in Berührung kommt; Chlorwasserstoffsäure entweicht und das kieselsaure Natron, was entsteht, verbindet sich mit der kieselsauren Thonerde zu einem Doppelsilicat, was vermöge seiner Leichtflüssigkeit an der Oberfläche eine Art Glasur bildet.

Da das gebrannte Steingut für sich schon wasserdicht ist, so dient jede Glasur darauf nur als Verzierung. Hiezu wendet man manchmal Schmiedeschlacken oder sehr leichtflüssige vulkanische Laven an, die mit Wasser fein geschlämmt werden, und womit dann die lufttrocknen Stücke bepinselt oder begossen werden.

Poröse gebrannte Thonwaaren.

§ 722. Die Fabrikate dieser Art sind sehr mannigfaltig; hieher gehört auch die Faience mit ihren verschiedenen Arten, sowie die gewöhnliche Töpferwaare.

Faience.

§ 723. Der zur Faience benutzte Thon stammt meistens aus Secundärformationen; ist der Thon frei von färbenden Metalloxyden, so bleibt er nach dem Brennen weiß; meistens enthält er indessen so beträchtliche Mengen jener Oxyde, daß die Masse beim Brennen roth oder braun wird. Die Faience erhält stets eine Glasur; für weiße Masse wählt man sie durchsichtig und farblos; aber undurchsichtig für gefärbte Masse. Die Faience wird stets zweimal gebrannt, zuerst am stärksten; jedoch steigt die Temperatur nicht so hoch, wie im Porzellanofen beim Garbrennen.

Das gebrannte poröse Gut wird durch Eintauchen mit leichtflüssiger Glasurmasse überzogen, die nun im zweiten schwächeren Feuer eingebrannt wird.

Die Faience-Masse darf im starken Feuer nicht erweichen, sondern muß sehr schwerflüssig sein. Der dazu angewandte Thon wird für die feinen Faiencewaaren sorgfältig geschlämmt; er wird stets mit feinem Quarzmehl gemengt; für gewisse Sorten steigt der Zusatz von Quarz so hoch, daß auf 30 Th. Thon 70 Th. Quarz genommen werden. Das Formen des Faience-Thons geschieht fast ganz so wie das des Porzellans; es ist leichter, weil der Faience-Thon plastischer ist. Das Brennen geschieht in Oefen, die den Porzellanöfen ähnlich sind. Die Einschichtung ist einfacher, weil man von den nicht an einander klebenden Stücken beim ersten Feuer viele direkt aufeinander setzen kann. Beim zweiten Feuer schützt man die glasirten Stücke vor dem Anschmelzen dadurch, daß man sie an 3 Punkten unterstützt; die Casetten haben nämlich in einer horizontalen Ebene je 3 Löcher, in denen sich thönerne Pflöckchen befinden, worauf die Stücke mit ihrem Rande ruhen.

Für feine Faience dient als Glasur ein Glas mit Alkalien und Bleioxyd als Basen. Der Zusatz von Bleioxyd wird verstärkt, wenn man zur Ersparniß von Brennmaterial eine leichtflüssigere Glasur anwenden will; freilich wird diese dadurch sehr weich, sie läßt sich leicht mit dem Messer wegnehmen und die Stücke zeigen sich bald voller Kritzeln. Außerdem wird die sehr bleireiche Glasur von chemischen Agentien leicht angegriffen, zumal an den Stellen, die bereits mit dem Messer verletzt waren. Durch Schwefelwasserstoff wird sie rasch geschwärzt; dies zeigt sich schon, wenn Fische oder Eier darin gekocht werden, die nicht mehr ganz frisch sind. Für feine Faience setzt man deshalb der Glasur möglichst wenig Bleioxyd zu; diese wird dadurch aber schwerflüssiger und in Folge des erforderlichen stärkeren Feuers kostbarer.

In Frankreich schmilzt man zur Faience-Glasur gewöhnlich im Tiegel folgendes Gemenge zusammen:

Quarzsand	100
Kohlensaures Kali und Natron . .	80
Mennige	120–150

Meistens setzt man dem Glase noch 1—2 Th. Smalte, d. h. ein durch Kobaltoxyd blau gefärbtes Glas hinzu, um dem Weiß einen schwach bläulichen Schein zu geben. Die Glasur der sehr feinen englischen Faience enthält viel weniger Bleioxyd.

Die Glasur muß undurchsichtig sein, wenn man nicht die Farbe der Masse hindurch sehen soll; sie wird deshalb durch Zusatz von Zinnoxyd in ein wahres Email verwandelt, und oft durch verschiedene Metalloxyde gefärbt.

Die Faience verträgt das Feuer viel weniger gut, als das Porzellan; vorzüglich zerspringt die Glasur leicht dabei, wie z. B., wenn man die Stücke mit heißem Wasser übergießt.

Gemeine Töpferwaare.

§ 724. Zu den gröbsten Töpferwaaren, wie zu Blumentöpfen u. dgl., dient unreiner oft sehr eisenhaltiger Thon, der mit Sand in mehr oder weniger beträchtlichem Verhältniß gemengt wird, meistens ohne vorher geschlämmt zu werden; nur die gröberen Steine werden daraus entfernt. Der Thon wird getreten und oft mehrere Jahre liegen gelassen, wobei er durch die sogenannte Fäulniß an Plasticität gewinnt. Das Formen geschieht auf der Drehscheibe; sie werden lufttrocken bei nicht sehr hoher Temperatur gebrannt, ohne glasirt zu werden.

§ 725. Die gemeinen Töpferwaaren, die zu Kochgeschirren dienen, werden aus einem Gemenge von Thon mit Mergel und Quarzsand verfertigt; sie erhalten eine sehr bleireiche Glasur, die gewöhnlich durch ein Metalloxyd gefärbt ist; man nimmt dazu 6—7 Th. Glätte und 4—5 Th. Thon. Bisweilen überzieht man die frisch geformten Stücke durch Begießen mit der Glasur, bisweilen werden sie aber auch vorher im oberen Theile des Ofens schwach gebrannt.

§ 726. In heißen Ländern, vorzüglich in Spanien, bereitet man ein sehr poröses Töpfergut aus Thon, dem sehr viel Sand

oder gebrannter Thon beigemengt wird. Die daraus verfertigten Krüge, Alcarazas genannt, lassen das eingefüllte Wasser langsam durch ihre porösen Wände durchsickern; das Wasser verdunstet an der Außenwand beständig; wird dies durch einen Zugwind befördert, so sinkt die Temperatur des Wassers mehrere Grade unter die Temperatur der umgebenden Luft.

Ziegelsteine, Dachziegel.

§ 727. Die gewöhnlichen Ziegelsteine werden bei sehr verschiedenen Hitzgraden gebrannt. In einigen südlichen Ländern trocknet man sie nur in der Sonnenwärme, sie bleiben dann aber stets sehr zerreiblich und können nur zu sehr leichten Bauten dienen, von denen man keine bedeutende Festigkeit verlangt.

Fast alle Flötzformationen und Alluvialmassen enthalten solche thonige Schichten, die zu gemeinen Ziegeln anwendbar sind. Ist der Thon für sich zu fett, so versetzt man ihn mit Sand. Für die bessere Waare läßt man den Thon einige Zeit an der Luft liegen, worauf er getreten wird. Man formt die Ziegelsteine oder Backsteine in mit Sand ausgestreuten Holzformen entweder aus freier Hand oder mittelst Maschinen. Die lufttrocknen Ziegel werden entweder in Oefen gebrannt, oder man schichtet sie in Haufen auf, die der Flamme überall den Durchgang gestatten und im Inneren einen Raum frei lassen, wo das Feuer angemacht wird.

Die Dachziegel und Fließen werden auf ganz analoge Art verfertigt.

Feuerfeste Mauersteine für Oefen, Schmelztiegel.

§ 728. Der Thon zu den feuerfesten Ziegeln oder Mauersteinen darf natürlich keine wesentliche Menge von Eisenoxyd oder von Kalk enthalten. Nur an wenigen Orten erfüllt der Thon diese Bedingung; in Frankreich liefert Burgund die besten Fabrikate der Art. Der fette Thon wird mit Quarzsand gemengt.

Noch seltener findet man indessen einen Thon, der zu Schmelztiegeln, insbesondere für Glashütten, tauglich ist. Er muß sorgfältig geschlämmt werden. Man mischt ihn dann mit einer beträchtlichen Menge von gemahlenen alten Tiegeln, die vorher gut von allen anhängenden glasigen Theilen gereinigt werden. Dieser Zusatz beträgt die Hälfte, bisweilen ⅔ des Thons.

Zu den bekannten hessischen Tiegeln von Gr. Almerode wird der Thon mit grobem Quarzsande gemengt; sie widerstehn plötzlichen Temperaturwechseln sehr gut.

Man erhält auch feuerfeste Tiegel, die für das Schmelzen von Gußstahl sehr geschätzt sind, aus 1 Th. feuerfestem Thon und 2 Th. Graphit. Diese Masse läßt sich gut bearbeiten und der Tiegel läßt sich im Innern gut poliren. Beim Brennen dieser Tiegel verbrennt der Graphit nur an der Oberfläche; im Innern bleibt er unverändert. Da sich der Graphit aber nur an einzelnen Orten findet, so hat man mit Erfolg seit einiger Zeit statt desselben sehr fein gemahlene Cokes angewandt.

Färbung der Thonwaaren; Porzellanmalerei.

§ 729. Die gewöhnlichen Töpferwaaren werden meistens an ihrer Oberfläche mit einer gleichförmigen Glasur überzogen, die durch ein Metalloxyd gefärbt ist. Die Faience wird dagegen häufig mit einer Art von Malerei bedruckt. Hiezu dient eine gestochene Kupferplatte und ein braun, blau oder schwarz gefärbtes fein gepulvertes Glas, was mit Leinöl angemengt ist. Der Abdruck wird auf dünnes Papier gemacht; dieses wird dann befeuchtet, mit der bedruckten Seite auf der trocknen Faience abgeklatscht. Man nimmt das Papier sorgfältig ab, wobei die Zeichnung an der Thonfläche haftet. Nachdem durch schwaches Erhitzen das Oel zerstört ist, trägt man die Glasur wie gewöhnlich auf.

Nur auf Porzellan werden feine Malereien ausgeführt. Die färbenden Metalloxyde werden mit glasigen Substanzen zusammengeschmolzen, die bald schwerer, bald leichter schmelzbar sind. Dies Farbeglas wird in ein unfühlbares Pulver verwandelt und mit Terpenthin- oder Lavendel-Oel angerieben. Das hiemit be-

malte Porzellan wird dann bis zur Verglasung der aufgetragenen Farbe erhitzt. Die Porzellanfarben müssen verschiedenen Anforderungen entsprechen, wovon folgende die wichtigsten sind.

1) Sie müssen bei einer Temperatur schmelzen, bei der noch keine chemische Zersetzung in dem Farbeglase eintritt; der Schmelzpunkt der sämmtlichen verschiedenen Farbegläser muß also niedriger liegen, als der Zersetzungspunkt der am leichtesten zersetzbaren Farbe.

2) Die Farbe muß nach dem Einbrennen an dem Porzellan gut haften und darf sich nicht abreiben lassen.

3) Sie muß nach dem Einbrennen ein glasiges Ansehn behalten.

4) Sie muß dem Wasser, der Luft, und selbst den Flüssigkeiten, die das Porzellan etwa enthalten soll, kräftig widerstehn.

5) Sie muß mit dem Porzellan und vorzüglich mit dessen Glasur beim Erhitzen und beim Abkühlen möglichst gleiche Ausdehnung nnd Zusammenziehung erleiden.

§ 730. Die Farben zerfallen in 4 Klassen:

1) Metalloxyde; sie liefern die zahlreichsten Farben.

2) Mineralsubstanzen, die nach dem Einbrennen matt erscheinen, und nur die allgemeine Glasur erhalten.

3) Metalle: Gold, Silber, Platin.

4) Die metallischen Lustre-Farben, die durch höchst fein zertheilte und sehr dünn aufgetragene Metalle hervorgebracht werden.

Eine kleine Zahl von Farben ist so feuerbeständig, daß selbst das Feuer des Porzellanofens ihnen nicht schadet, so daß man sie unter der Glasur auftragen kann oder gemengt mit dieser. Diese Farben sind: Blau durch Kobaltoxyd, CoO; Grün durch Chromoxyd, Cr^2O^3; Braun durch Eisenoxyd und Manganoxyd, Fe^2O^3 und Mn^2O^3; Gelb durch Titanoxyd; Schwarz durch Uranoxydul.

Die Mehrzahl der Farben verträgt aber nicht die große Hitze des Porzellanofens; diese werden deßhalb über der Glasur aufgetragen und in der Muffel eingebrannt. Diese sogenannten Muffelfarben erhält man durch Zusammenschmelzen der färbenden Substanz mit farblosen Gläsern, den Flüssen, deren Schmelzbar-

barkeit so geregelt werden muß, daß der Schmelzpunkt unter dem Punkte bleibt, bei dem die am leichtesten veränderliche Farbe zu leiden anfängt. Diese Flüsse bestehen aus Quarz, Feldspath, Mennige oder Glätte, und Wismuthoxyd. In Sèvres hat man für die sämmtlichen Farben 7 verschiedene Arten von Flüssen, die meistens aus Quarz, Bleioxyd und Borsäure bestehen; einigen setzt man etwas Soda zu. Zum Auftragen der Metalle dient ein Fluß, der aus 1 Theil Borax und 10 Theilen Wismuthoxyd besteht.

Die zu Muffelfarben angewandten Stoffe sind folgende:

Blau giebt Kobaltoxyd, verschiedene Nuancen erhält man durch Zinkoxyd oder von geringen Mengen anderer färbender Oxyde.

Grün giebt Chromoxyd, Cr^2O^3, und auch Kupferoxyd, CuO. Auch hier geben andere Metalloxyde die Nuancen; so z. B. ins Gelbliche durch Antimonoxyd oder Bleioxyd; ins Bräunliche durch die Sesquioxyde von Eisen und Mangan; ins Bläuliche durch Kobaltoxyd; u. s. w.

Gelb liefert Uranoxyd, U^2O^3, chromsaures Bleioxyd, Eisensesquioxyd, antimonsaures Kali. Man mengt sie nach Bedürfniß mit Blei-, Zink- oder Zinn-Oxyd.

Roth giebt Kupferoxydul, Cu^2O und Eisensesquioxyd.

Violett, Purpurroth, Rosenroth giebt der Cassius'sche Purpur, ein wechselndes inniges Gemenge von Zinnoxyd, SnO^2 mit metallischem Gold.

Schwarz liefert Uranoxydul, oder auch ein Gemenge von Kobaltoxyd mit Manganoxyd.

Weiß giebt das gewöhnliche Email (§ 690).

Das Gold bereitet man hiezu durch Fällung einer Auflösung von Goldchlorid mit schwefelsaurem Eisenoxydul. 60 Th. des pulverigen Niederschlages werden mit 5 Th. Wismuthoxyd und ½ Th. geschmolzenem Borax gemischt; das Ganze wird mit Terpenthinöl angerieben und mittelst des Pinsels auf die glasirte Fläche aufgetragen. Nach dem Einbrennen hat das Gold zwar metallisches Ansehn, aber es ist matt. Um es zu poliren, wendet man zuerst einen Achat, und nachher Blutstein an.

Goldlustre erhält man aus dem Niederschlage, den Ammoniak in einer Auflösung von Gold in Königswasser hervorbringt. Das sogenannte Knallgold wird noch feucht mit Terpenthinöl angerieben und ohne allen Fluß aufgetragen. Nach dem Einbrennen wird nur mit einem Stück Leinen abpolirt.

Ein Lustre, ausgezeichnet durch seinen schönen Schiller, Cantharidenlustre genannt, wird aus Chlorsilber erhalten, wenn man dasselbe durch reducirende Dämpfe theilweise zersetzt. Das Chlorsilber wird mit einem Bleiglase und wenig Wismuthoxyd gemengt. Das bemalte Stück wird dann in der Muffel erhitzt; wenn es rothglühend ist, so wird es einem russenden Rauche ausgesetzt, worin sich das Chlorsilber theilweise reducirt.

Das Einbrennen dieser Farben auf das Porzellan ist eine schwierige Arbeit; es geschieht in einer Art von Muffelofen (Fig. 439), worin das Feuer mit größter Vorsicht geregelt werden muß. Kleine bemalte Probescherben, die in der Muffel neben dem Porzellan liegen und von Zeit zu Zeit herausgenommen werden, zeigen dem Arbeiter, wie der Ofen wirkt. Auf solche Probescherben trägt man von der zartesten Farbe auf; z. B. Rosenroth; ferner ein wenig von einer solchen Substanz, die nicht gut am Porzellan haftet, wenn sie nicht gehörig eingebrannt ist z. B. Gold. Der Arbeiter hat nun sein Feuer so zu reguliren, daß sich das Gold gut und fest einbrennt, ohne daß die zartesten Farben verändert werden.

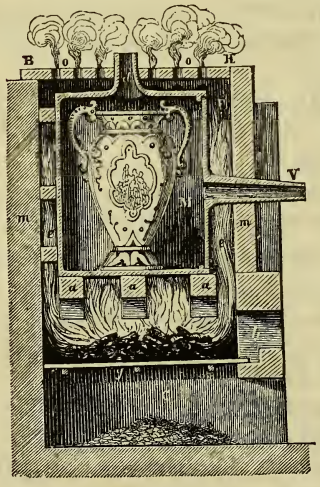


Fig. 439.

Das bemalte Porzellan wird stets zweimal gebrannt. Nach dem ersten Brennen retouchirt der Maler das Ganze und verbessert die Fehlstellen in den Farben. Es wird dann zum zweiten

Male gebrannt. Sehr sorgfältig ausgeführte Porzellanmalereien werden oft noch mehrmals gebrannt.

Analyse der Fabrikate aus gebranntem Thon.

§ 731. Die Masse, aus der diese Fabrikate bestehen, hat qualitativ dieselbe Zusammensetzung wie das Glas; nur quantitativ sind beide verschieden. Das analytische Verfahren ist hier also dasselbe, wie das oben (§ 704) für die Analyse des Glases angegebene.

Ende des ersten Bandes.

Inhalt

des ersten Theils.

Erste Abtheilung.

	Seite
Einleitung	1
Unterschied zwischen den chemischen und physikalischen Erscheinungen	1
Begränzung des Gebietes der Chemie	3
Unterscheidung der Körper in einfache und zusammengesetzte	3
Theilbarkeit der Materie	4
Verschiedene Zustände der Körper	4
Aggregations- oder Cohäsionskraft	6
Chemische Verwandtschaft	6
Gesetz der vielfachen Proportionen	7
Von den verschiedenen physikalischen oder organoleptischen Charakteren, die zur näheren Bezeichnung der Körper dienen	8
Von den Krystallformen	9
Anfangsgründe der Krystallographie	10
Nähere Bezeichnung der Krystallsysteme	18
1. Krystallsystem, oder reguläres System	19
2. Krystallsystem, oder System des geraden Octaëders mit quadratischer Basis	25
3. Krystallsystem, oder rhomboëdrisches System	31
4. Krystallsystem, oder System des geraden Octaëders mit rechtwinkliger Basis	38
5. Krystallsystem, oder System des schiefen Octaëders mit rhombischer Basis	42
6. Krystallsystem, oder System des schiefen Octaëders mit rhomboidischer Basis	46
Bestimmung eines Krystalls; Goniometer	49
Von den Unvollkommenheiten an natürlichen oder künstlichen Krystallen	56
Zusammengesetzte Krystall-Formen; Gruppirungen, Zwillingskrystalle	62
Dimorphismus und Polymorphismus	64
Isomorphismus	66
Zusammenhang zwischen dem Isomorphismus der Körper und ihrer chemischen Zusammensetzung	69
Die chemische Nomenclatur	70
Die einfachen bis jetzt bekannten Körper	72
Regeln für die Nomenclatur der zusammengesetzten Körper	74
Chemische Zeichen und Formeln	85
Eintheilung der einfachen Körper in Metalloide und Metalle	89
Die beim Studium der Körper befolgte Ordnung	91
Metalloide	93
Sauerstoff	93
Bereitung desselben:	
aus Queckfilberoxyd	94
aus Manganfuperoxyd	96
Gasometer	98
Bereitung des Sauerstoffs aus Schwefelsäure u. Manganfuperoxyd	100
Bereitung des Sauerstoffs aus chlorsaurem Kali	101
Physikalische und chemische Eigenschaften des Sauerstoffs	104
Das Löthrohr	107

Seite

Wasserstoff 109
Bereitung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers mittelst glühenden Eisens . . . 110
Bereitung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers in der Kälte mittelst eines Metalls und einer kräftigen Säure . . 111
Physikalische und chemische Eigenschaften des Wasserstoffs . . 113
Knallgasgebläse, Drummond'sches Licht 115
Die Queckstilberwanne u. Methode zum Trocknen der Gase . . 118
Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff 120
Wasserstoffoxyd oder Wasser . . 121
Physikalische und chemische Eigenschaften des Wassers . . . 122
Krystallform des Schnee's . . 123
Zerfließende u. verwitternde Substanzen 125
Destillation des Wassers, Destillirblase und kleine Apparate zum Destilliren 126
Verdampfung des Wassers . . 129
Auflöslichkeit der Gase im Wasser 130
Gesetz der Auflöslichkeit der Gase im Wasser 130
Analyse des Wassers . . . 133
Methode um Glocken zu calibriren 133
Eudiometer 135
Bemerkung über das Verhältniß der Volumina von Wasserstoff und Sauerstoff, in welchem sie Wasser bilden 136
Synthese des Wassers durch Kupferoxyd 142
Aequivalente des Sauerstoffes, des Wasserstoffs und des Wassers . 146
Wasserstoffbioxyd 148
Katalytische oder Contact-Wirkung 153
Stickstoff 154
Bereitung des Stickstoffs durch Absorption des Sauerstoffs der Luft 155
Bereitung des Stickstoffs durch Einwirkung d. Chlors auf Ammoniak 156

Seite

Physikalische und chemische Eigenschaften des Stickstoffs . . 158
Atmosphärische Luft . . . 158
Erste Analyse der Luft durch Lavoisier (Anmerkung) . . . 159
Analyse der Luft 159
Bestimmung der Wasserdämpfe u. der Kohlensäure; Aspirator . 161
Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs durch Phosphor . 168
Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs durch erhitztes Kupfer 169
Genaue Wägung der Ballons . 173
Analyse der Luft im Eudiometer 175
Sauerstoff und Stickstoff sind nur gemischt in der Luft . . . 177
Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff 179
Salpetersäure 180
Chemische Eigenschaften der Salpetersäure; Hydrate . . . 180
Directe Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff durch den electrischen Funken . . 183
Bereitung der Salpetersäure in den Laboratorien . . . 184
Bereitung der Salpetersäure in den Fabriken 186
Analyse der Salpetersäure, Bestimmung der Wassermenge in der wasserhaltigen Säure . . 188
Analyse der Salpetersäure, Bestimmung der Zusammensetzung der wasserfreien Säure . . 189
Stickstoffoxydul; Bereitung dieses Gases 193
Physikalische und chemische Eigenschaften 194
Analyse des Stickstoffoxyduls durch Kalium 195
Analyse des Stickstoffoxyduls durch das Eudiometer 196
Stickstoffoxyd; Bereitung dieses Gases 197
Physikalische und chemische Eigenschaften 198
Einwirkung des Stickstoffoxyds auf Salpetersäure; Wulff'scher Apparat 199

Seite
Theorie der Sicherheitsrohren (Anmerkung) 200
Analyse des Stickstoffoxyds . . 206
Salpetrige Säure; Bereitung . 210
Eigenschaften der salpetr. Säure 211
Bestimmung der Zusammensetzung der salpetrigen Säure durch die Analyse des salpetrigsauren Silberoxydes 211
Untersalpetersäure; Bereitung . 212
Eigenschaften der Untersalpetersäure 213
Verbindung der Untersalpetersäure mit schwefliger Säure . . 214
Analyse der Untersalpetersäure . 215
Rückblick auf die Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs . . 217
Gesetz, nach welchem sich die Gase mit einander verbinden . . 218
Aequivalent des Stickstoffs und der Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff 219
Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff 223
Ammoniak 223
Bereitung des Ammoniaks . . 225
Physikalische und chemische Eigenschaften des Ammoniaks . . 226
Analyse des Ammoniaks . . 229
Schwefel 232
Vorkommen desselben in der Natur, physikalische Eigenschaften desselben, Dimorphismus . . 232
Reinigung des Schwefels für die Technik 235
Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff 239
Monothionige Säure (schweflige Säure). Verschiedene Bereitungsmethoden dieses Gases . . 239
Physikalische und chemische Eigenschaften 240
Synthese der schwefligen Säure . 242
Einwirkung des Sauerstoffs auf schweflige Säure . . . 244
Entfärbende Eigenschaften der schwefligen Säure, Anwendung zum Bleichen der Wolle und der Seide 245

Seite
Verbindung des Chlors und der trocknen schwefligen Säure . 245
Monothionsäure (Schwefelsäure). Erstes Hydrat der Schwefelsäure 246
Destillation der concentrirten Säure 248
Verschiedene Methoden zur Analyse der Schwefelsäure . . . 250
Nordhäuser Schwefelsäure . . 256
Wasserfreie Schwefelsäure . . 257
Bereitung des Einfach-Schwefelsäurehydrats oder der englischen Schwefelsäure in den Bleikammern 260
Dithionsäure (Unterschwefelsäure). Bereitung dieser Säure . . 270
Analyse der Unterschwefelsäure . 271
Dithionige Säure (unterschweflige Säure) 273
Trithionsäure 275
Tetrathionsäure 275
Pentathionsäure 276
Rückblick auf die Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff. Aequivalent des Schwefels . . . 277
Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff 281
Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff). Physikalische und chemische Eigenschaften 283
Analyse des Schwefelwasserstoffs 286
Wasserstoffbisulfuret . . . 289
Verbindungen des Schwefels mit Stickstoff 289
Schwefelstickstoff 289
Selen 291
Verbindungen des Selens mit Sauerstoff 292
Selenige Säure 292
Selensäure 294
Rückblick auf die Verbindungen des Selens mit Sauerstoff. Aequivalent des Selens 296
Verbindung des Selens mit Wasserstoff 297
Wasserstoffselenid (Selenwasserstoff) 297
Tellur 298
Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff 300

Seite

Chlor 300
Bereitung des Chlorgases . . 301
Bereitung des Chlorwassers . . 304
Chlorhydrat 304
Entfärbende Kraft des Chlors, Anwendung zum Bleichen . . 305
Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff 306
Chlorsäure. Bereitung und chemische Eigenschaften derselben . . 307
Zusammensetzung der Chlorsäure, aus der Analyse des chlorsauren Kalis abgeleitet 308
Ueberchlorsäure. Bereitung und chemischen Eigenschaften . . . 311
Unterchlorige Säure. Bereitung der Säure im freien Zustande, und mit Basen verbunden 313
Analyse der unterchlorigen Säure 314
Chlorige Säure. Bereitung und chemische Eigenschaften . . . 316
Analyse der chlorigen Säure . 317
Unterchlorsäure 318
Rückblick auf die Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff. Aequivalent des Chlors 320
Verbindung des Chlors mit Wasserstoff 323
Chlorwasserstoffsäure. Directe Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, Synthese der Chlorwasserstoffsäure 323
Bereitung des chlorwasserstoffsauren Gases und der Auflösung desselben in Wasser . . . 325
Reinigung der käuflichen Säure . 328
Analyse der Chlorwasserstoffsäure durch Kalium 328
Verbindung des Chlorwasserstoffgases mit dem Ammoniakgase . 330
Verbindungen des Chlors mit Schwefel 330
Analyse der Chlorüre des Schwefels 333
Verbindungen d. Chlors m. Stickstoff 333
Königswasser 334
Brom 335
Physikalische und chemische Eigenschaften des Broms . . . 336

Seite

Bereitung des Broms . . . 336
Verbindungen des Broms mit Sauerstoff 337
Verbindung des Broms mit Wasserstoff: Bromwasserstoffsäure . . 338
Jod 341
Physikalische und chemische Eigenschaften 341
Bereitung des Jods . . . 343
Verbindungen des Jods mit Sauerstoff 343
Jodsäure 344
Ueberjodsäure 345
Verbindung des Jods mit Wasserstoff: Jodwasserstoffsäure . . 346
Verbindung des Jod mit Stickstoff: Jodstickstoff 349
Verbindungen des Jods mit Schwefel 349
Verbindungen des Jods mit Chlor . 350
Fluor 350
Verbindung des Fluors mit Wasserstoff: Fluorwasserstoffsäure . . 351
Bereitung der Fluorwasserstoffsäure 351
Anwendung der Fluorwasserstoffsäure zum Aetzen auf Glas . 353
Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure, aus der Analyse des Fluorcalciums abgeleitet . . 354
Phosphor 356
Physikalische und chemische Eigenschaften des Phosphors . . 357
Destillation des Phosphors . . 360
Bereitung des Phosphors in der Technik 361
Phosphor-Feuerzeuge . . . 363
Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff 365
Phosphorsäure. Bereitung der wasserfreien Phosphorsäure . . 366
Bereitung der wasserhaltigen Phosphorsäure 368
Die Phosphorsäure bildet drei bestimmte Hydrate, und drei diesen Hydraten entsprechende Salzreihen 370
Analyse der Phosphorsäure. . 371
Phosphorige Säure. Bereitung der wasserfreien phosphorigen Säure 372

Seite
Bereitung der wasserhaltigen phosphorigen Säure . . . 372
Zusammensetzung der phosphorigen Säure aus der Analyse des Phosphorchlorürs abgeleitet . 375
Unterphosphorige Säure . . 376
Phosphoroxyd. Analyse desselben . 377
Rückblick auf die Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff. Aequivalent des Phosphors . . . 379
Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff 383
Verschiedene Bereitungsarten des Phosphorwasserstoffgases . . 383
Flüssiger Phosphorwasserstoff . 386
Fester Phosphorwasserstoff . . 386
Analyse der Phosphorwasserstoffe 387
Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff 389
Verbindungen des Phosphors mit Schwefel 390
Verbindungen des Phosphors mit Chlor 391
Verbindungen des Phosphors mit Jod 394
Arsenik 394
Physikalische und chemische Eigenschaften des Arseniks . . 394
Bereitung des Arseniks . . 396
Verbindungen des Arseniks mit Sauerstoff 397
Arsenige Säure. Physikalische und chemische Eigenschaften der arsenigen Säure. 397
Analyse der arsenigen Säure . 399
Arsenikſäure 399
Verbindungen des Arseniks mit Wasserstoff: Arsenikwasserstoff . 400
Verbindungen des Arseniks mit Chlor 402
Verbindungen des Arseniks mit Schwefel 403
Ueber Vergiftungen durch arsenige Säure 404
Gegengift gegen arsenige Säure 405
Charakteristische Eigenschaften der arsenigen Säure . . . 405
Der Marſ'sche Apparat . . 407
Auffindung der arsenigen Säure, wenn sie mit organischen Substanzen gemengt ist . . . 412
Bor 416
Verbindung des Bors mit Sauerstoff: Borsäure 417
Bereitung der Borsäure im Großen 418
Physikalische und chemische Eigenschaften der Borsäure . . 420
Analyse der Borsäure. Aequivalent des Bors 421
Verbindung des Bors mit Chlor: Chlorbor 422
Verbindung des Bors mit Fluor: Fluorbor 422
Kiesel 424
Verbindungen des Kiesels mit Sauerstoff, Kieselsäure oder Kieselerde . 425
Vorkommen derselben in der Natur 425
Bereitung der gallertartigen Kieselsäure 426
Zusammensetzung der Kieselsäure aus der Analyse des Chlorkiesels abgeleitet. Aequival. des Kiesels 427
Verbindung des Kiesels mit Chlor: Chlorkiesel 428
Verbindung des Kiesels mit Fluor: Fluorkiesel 431
Kieselfluorwasserstoffsäure . . 432
Kohlenstoff 435
Verschiedene Zustände des Kohlenstoffs. Diamant, Graphit, Coaks, Holzkohle, Kienruß . . . 435
Eigenschaft gewisser Kohlen Gase zu condensiren 440
Eigenschaft gewisser Kohlen Farbstoffe aufzunehmen. Thierkohle 440
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff 442
Kohlensäure. Bereitung der gasformigen Kohlensäure . . . 442
Physikalische und chemische Eigenschaften des Kohlensäuregases . 444
Säuerlinge 446
Bereitung der flüssigen und festen Kohlensäure 448
Analyse des Kohlensäuregases . 452
Kohlenoxyd. Verschiedene Bereitungsarten desselben . . . 457

Seite
Eudiometrische Analyse des Kohlenoxyds 460
Verbindung des Kohlenoxydgases mit Chlor. Chlorkohlenoxyd . . 461
Oxalsäure 462
Analyse der Oxalsäure. Allgemeine Methode für die Analyse der Körper, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen 463
Rückblick auf die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff. Aequivalent des Kohlenstoffs . . 470
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff 474
Sumpfgas. Vorkommen desselben in dem Gase, welches sich aus schlammigem Wasser entwickelt . 475
Bereitung des Gases in den Laboratorien 475
Analyse des Sumpfgases im Eudiometer 476

Seite
Oelbildendes Gas. Bereitung desselben 477
Analyse des ölbildenden Gases im Eudiometer 478
Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel; Kohlenschwefel, Schwefelkohlenstoff 478
Analyse des Kohlenschwefels . . 482
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff 485
Cyan, Ursprung und Bereitung desselben 486
Analyse des Cyans im Eudiometer 488
Analyse des Cyans durch Kupferoxyd 490
Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure 493
Analyse der Cyanwasserstoffsäure 495

Bemerkungen über die Aequivalente der einfachen metalloidischen Körper 499

Zweite Abtheilung.

Metalle 503
Eintheilung der Metalle in zwei Gruppen in Rücksicht ihrer Anwendung 504
Vorkommen der Metalle in der Natur. 505
Allgemeine Begriffe über die Constitution der äußeren Erdrinde 506
Stratificirte und nicht stratificirte Gesteine 507
Lagerung der stratificirten Gesteine, Erhebungen; Charaktere, nach welchen man die geschichteten Gesteine eintheilt . . 508
Hypothesen, um die Veränderungen, welche dieselben erlitten haben, zu erklären . . . 512
Eintheilung der Erdformationen in primäre und secundäre. . 516
Die hauptsächlichen Gesteine oder Gebirgsarten 517
Geologische Eintheilung der Formationen 521
Gänge und Lager 524
Physikalische Eigenschaften der Metalle 526
Opacität der Metalle . . . 526
Glanz 527
Farben der Metalle . . 527
Krystallisation der Metalle . . 529
Geschmeidigkeit und Drehbarkeit 530
Der Drathzug 532
Zähigkeit der Metalle . . 533
Leitungs-Vermögen für die Wärme 534
Wärmecapacität 535
Chemische Eigenschaften der Metalle 535

Seite
Wirkung des Sauerstoffs . . 536
Eintheilung der Metalle in sechs Gruppen nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff . . 537
Verhalten der Metalle gegen trocknes Sauerstoffgas . . . 539
Verhalten der Metalle gegen feuchtes Sauerstoffgas . . . 540
Verhalten der Metalle zum Schwefel 542
Verhalten der Metalle zum Chlor. 542
Verhalten der Metalle zu Brom und Jod 543
Verhalten der Metalle zum Phosphor 543
Verhalten der Metalle zum Arsenik 543
Verhalten der Metalle zum Bor, Kiesel und Kohlenstoff . . 543
Verbindungen der Metalle unter einander oder Legirungen . . 544
Allgemeine Eigenschaften der Metalloxyde 547
Eintheilung der Metalloxyde in fünf Klassen 547
Bereitung der Metalloxyde. . 549
Wirkung der Metalloide auf die Oxyde 552
Wirkung des Sauerstoffs . . 552
„ des Wasserstoffs . . 552
„ der Kohle . . . 554
„ des Schwefels . . 554
„ des Chlors . . . 555
„ der Metalle . . . 557
Allgemeine Eigenschaften der Chlormetalle 557
Bereitung der Chlormetalle. . 557
Wirkung der Metalloide auf die Chlormetalle 558
Wirkung des Sauerstoffs . . 558
Wirkung des Wasserstoffs . . 558
Allgemeine Eigenschaften der Brom- und Jodmetalle 559
Allgemeine Eigenschaften der Schwefelmetalle 559
Wirkung der Metalloide auf die Schwefelmetalle 560
Wirkung des Sauerstoffs . . 560

Seite
Allgemeine Eigenschaften der Phosphormetalle 561
Allgemeine Eigenschaften der Arsenikmetalle 561
Ueber die Salze im Allgemeinen 562
Definition eines Salzes . . 562
Unterscheidung der Salze in neutrale, saure und basische Reactionsfarben. Gesetz bei der Zusammensetzung der Salze. . 563
Einbasische u. vielbasische Säuren 570
Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit den Sauerstoffbasen; Haloidsalze 572
Krystallwasser der Salze . . 574
Bestimmung des Krystallwassers . 577
Wirkung der Electricität auf die Salze. 579
Löslichkeit der Salze . . . 579
Bestimmung der Löslichkeit eines Salzes 583
Löslichkeitscurven 587
Siedepunkte der Salzauflösungen 593
Kälteerzeugung durch Auflösung eines Salzes in Wasser, Kältemischungen 593
Zersetzende Einwirkung der Säuren auf die Salze und die Haloide . 596
Allgemeine Gesetze bei diesen Zersetzungen 597
Zersetzende Wirkung der Basen auf die Salze und die Haloide . . 601
Wechselseitige Zersetzung der Salze und der Haloide - . . . 603
Gegenseitige Zersetzung der Salze auf trocknem Wege . . . 603
Gegenseitige Zersetzung der Salze auf nassem Wege 604
Die unterscheidenden Merkmale, an denen man das electronegative Element in den binären Metallverbindungen und den electronegativen Bestandtheil oder die Säure eines Salzes erkennt . . . 608
Bestimmung des electronegativen Elements in den binären Verbindungen 609
Bestimmung der Oxyde . . . 609
Bestimmung der Schwefelmetalle . 601

	Seite
Bestimmung der Selenmetalle	611
„ Phosphormetalle	611
„ Arsenikmetalle	612
„ Chlormetalle	612
„ Brommetalle	612
„ Jodmetalle	613
„ Fluormetalle	613
„ Cyanmetalle	614
Bestimmung der Säuren in einem Sauerstoffsalze	614
Bestimmung der Salze der Salpetersäure	614
„ salpetrigen Säure	615
„ Chlorsäure	615
„ Ueberchlorsäure	616
„ unterchlorigen S.	616
„ Bromsäure	617
„ Jodsäure	617
„ Ueberjodsäure	617
„ Schwefelsäure	618
„ schwefligen Säure	619
„ Dithionsäure	619
„ dithionigen Säure	620
„ Phosphorsäure	621
„ phosphorigen S.	622
„ unterphosphorigen Säure	623
„ Arsenikſäure	623
„ arsenigen Säure	624
„ Kohlensäure	624
„ Borsäure	625
„ Kieselsäure	625
Bestimmung der Schwefelsalze	626
I. Metalle der Alkalien	629
Kalium	629
Eigenschaften des Kalinm	629
Bereitungsarten	631
Verbindungen des Kalium mit Sauerstoff	639
Wasserfreies Oxyd	639
Salze des Kaliummonoxydes	641
Kalihydrate	641
Analyse des Kali, Aequivalent des Kalium	644
Kohlensaures Kali	646
Alkalimetrische Probe	649
Salpetersaures Kali	655
Salpeterbildung in der Natur	656
Künstliche Salpeterbildnng	657
Auslaugen der salpeterhaltigen Massen	659
Raffinirung des Salpeters	663
Die Salpeterprobe	666
Schwefelsaures Kali	671
Chlorsaures Kali	672
Unterchlorigsaures Kali	675
Oxalsaures Kali	675
Verbindungen des Kalium mit Schwefel	676
Schwefelsalze durch das Kaliummonosulfuret gebildet	679
Verbindung des Kalium mit Chlor	679
Verbindung des Kalium mit Jod	680
Verbindung des Kalium mit Cyan	681
Unterscheidungsmerkmale der Kalisalze	681
Natrium	682
Verbindungen des Natrium mit Sauerstoff	684
Wasserfreie Natriumoxyde	684
Natronsalze	684
Natronhydrat	684
Schwefelsaures Natron	686
Kohlensaures Natron	688
Fabrikation der künstlichen Soda	689
Prüfung der Soda des Handels	692
Salpetersaures Natron	693
Phosphorsaures Natron	694
Dreibasische Phosphate	694
Zweibasische Phosphate oder pyrophosphorsaure Salze	697
Einbasische Phosphate oder metaphosphorsaure Salze	698
Betrachtungen über die Phosphate des Natron	698
Chlorsaures Natron	701
Borsaures Natron	701
Allgemeine Erläuterungen über die Natur der Flamme (Anmerkung)	703
Fabrikation des Borax im Großen	709
Die Boraxprobe	713
Unterschwefligsaures Natron	714
Verbindung des Natrium mit Chlor	715
Chlornatrium	[illegible]
Förderung des Steinsalzes	717
Förderung der Salzsoolen	722

Seite
Gewinnung des Seesalzes, Salzgärten 726
Benutzung der Mutterlaugen der Salzgärten 731
Verbindungen des Natrium mit Schwefel 736
Unterscheidungsmerkmale für die Natronsalze 736
Lithium 738
Charaktere der Lithionsalze . . 739
Ammoniakverbindungen . . 740
Ammoniaksalze und Amide . . 740
Chlorwasserstoffammoniak . . 743
Ammoniumsulfhydrat . . . 746
Schwefelsaures Ammoniak . . 747
Salpetersaures Ammoniak . . 747
Phosphorsaures Ammoniak . 748
Kohlensaures Ammoniak . . 748
Wirkung von Kalium und Natrium auf Ammoniak 749
Wirkung der Säule auf Ammoniaklösung 750
Unterscheidende Merkmale der Ammoniaksalze 751
Quantitative Bestimmung des Kali und Natron in Gemengen von Salzen beider Basen mit denselben Säuren 752
II. Metalle der alkalischen Erden 759
Baryum 759
Verbindungen des Baryum mit Sauerstoff 760
Wasserfreies Baryumoxyd . . 760
Salze des Barymmonoxydes oder Barytsalze 764
Schwefelsaurer Baryt . . . 764
Salpetersaurer Baryt . . . 765
Kohlensaurer Baryt . . . 765
Verbindungen des Baryum mit Schwefel und Chlor . . . 766
Schwefelbaryum 766
Chlorbaryum 766
Unterscheidende Merkmale der Barytsalze 767
Strontium 767
Verbindungen des Strontium mit Sauerstoff 768
Wasserfreie Strontiumoxyde . 768
Strontiansalze 768
Seite
Salpetersaurer Strontian . . 768
Kohlensaurer Strontian . . 769
Schwefelsaurer Strontian . . 769
Verbindungen des Strontium mit Schwefel und Chlor . . . 769
Schwefelstrontium . . . 769
Chlorstrontium 769
Unterscheidende Merkmale der Strontiansalze 770
Calcium 770
Verbindungen des Calcium mit Sauerstoff 771
Calciummonoxyd oder Kalk. . 771
Zusammensetzung des Kalks durch die Analyse des Chlorcalciums bestimmt; Aeq. des Calciums . 772
Brennen der Kalksteine . . 773
Salze des Calciummonoxydes oder Kalksalze 778
Schwefelsaurer Kalk . . . 778
Vorkommen in der Natur im wasserfreien und wasserhaltigen Zustande als Anhydrit u. Gyps 778
Brennen des Gypses; Benutzung zu Abgüssen 781
Stuck und Alaungyps . . . 783
Kohlensaurer Kalk; Vorkommen in der Natur 784
Kalkinkrustationen, Stalagtiten und Stalagmiten . . . 785
Salpetersaurer Kalk . . . 787
Phosphorsaurer Kalk . . . 787
Chlorsaurer Kalk 789
Unterchlorigsaurer Kalk . . . 789
Bereitung des Chlorkalks im Großen 790
Chlorometrische Probe . . 792
Verbindungen des Calciums mit Schwefel, Chlor und Fluor . . 796
Schwefelcalcium 796
Chlorcalcium 797
Fluorcalcium 798
Unterscheidende Merkmale der Kalksalze 798
Magnesium 799
Verbindung des Magnesium mit Sauerstoff 800
Salze der Magnesia . . 801
Schwefelsaure Magnesia . . 801

Seite

Salpetersaure Magnesia . . 803
Kohlensaure Magnesia . . . 803
Phosphorsaure Magnesia . . 804
Kieselsaure Magnesia . . . 804
Verbindungen des Magnesium mit Schwefel und Chlor . . . 805
Chlormagnesium 805
Charactere der Magnesiasalze . 806
Bestimmung der alkalischen Erden; Methoden, um sie von einander, und von den Alkalien zu trennen 807

III. Metalle der eigentlichen Erden 811

Aluminium 811

Verbindung des Aluminium mit Sauerstoff: Thonerde . . . 812
Zusammensetzung der Thonerde durch die Analyse des Alauns bestimmt 814
Thonerdesalze 816
Schwefelsaure Thonerde . . 816
Alaun; verschiedene Bereitungsmethoden 817
Kieselsaure Thonerde; Kaolin und Thon 823
Verbindung des Aluminiums mit Chlor 825
Chloraluminium 826
Charaktere der Thonerdesalze . 827

Glycium 828

Verbindung des Glycium mit Sauerstoff 828
Glycinerde; Analyse derselben . 829
Salze der Glycinerde . . . 830
Chlorglycium 830
Charaktere der Glycinerdesalze . 830

Zirconium 831
Charaktere der Zirconerdesalze . 832

Norium 832

Thorium 832

Yttrium, Erbium, Terbium . 833

Cerium, Lanthan, Didym . 834

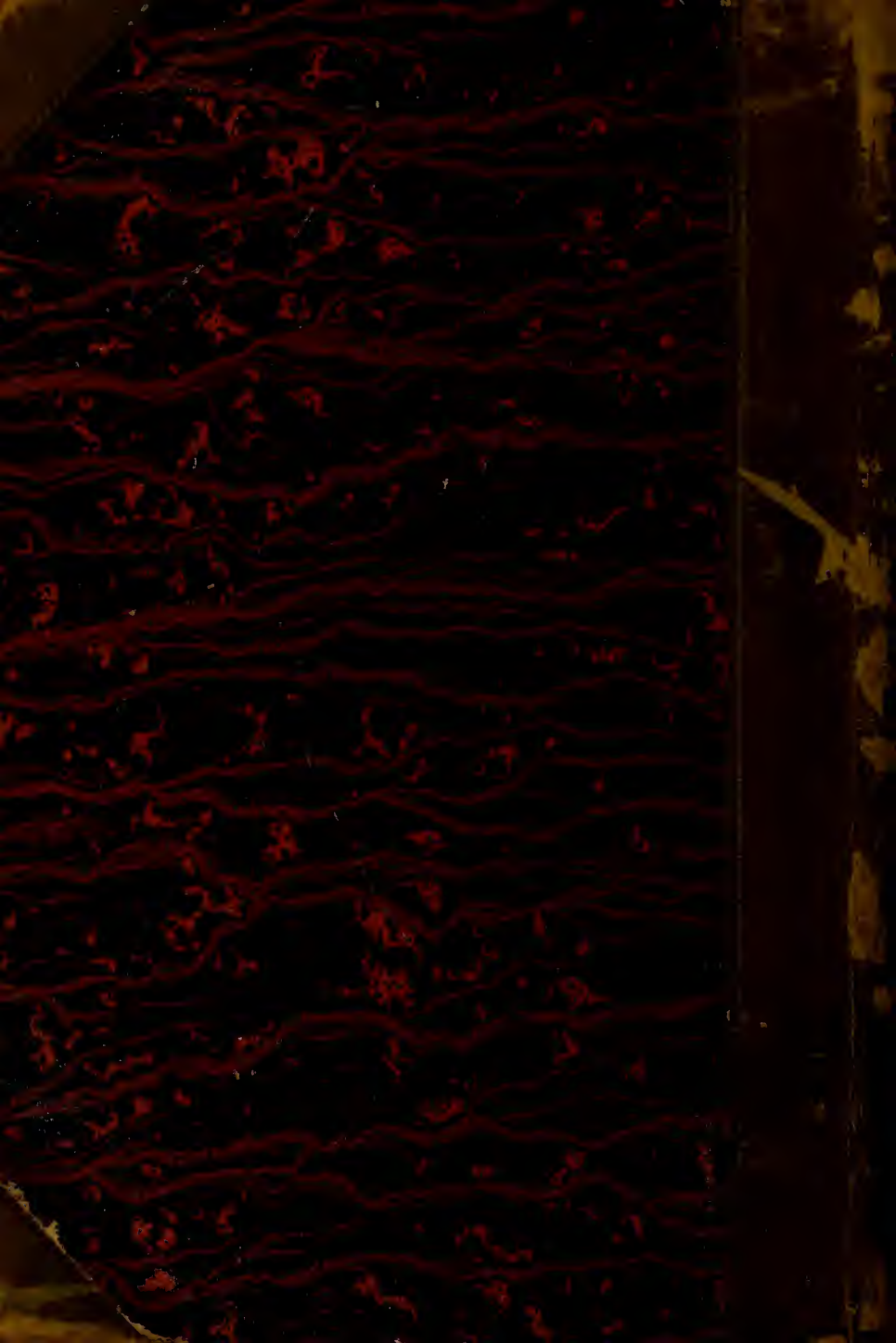
Die quantitative Analyse der Erden, ihre Trennung von den Alkalien und den alkalischen Erden . . 834
Beschreibung einiger chemischen Fabrikationen 835

Seite

Schießpulver 835
Chemische Theorie über die Wirkung des Pulvers 835
Zusammensetzung des Pulvers in verschiedenen Ländern . . . 839
Auswahl und Zubereitung der Rohstoffe 840
Salpeter 840
Schwefel, Pulverisirung desselben in Trommeln 841
Kohle, Verkohlung . . . 842
Mechanische Zubereitung des Pulvers 845
Arbeit in den Stampfen . . 846
Das Körnen des Pulvers . . 849
Die Schnellpulverfabrikation . 850
Die Pulvermühlen . . . 851
Das Schleifen des Pulvers . . 826
Fabrikation des runden Pulvers . 857
Die Pulverprobe 862
Analyse des Pulvers . . . 865

Kalk und Mörtel 867
Baumaterialien 867
Gewöhnlicher Mörtel aus fettem Kalk 870
Hydraulischer Kalk und Cement . 872
Zusammensetzung einiger Kalkarten, welche einen Mörtel von verschiedener Güte geben 874
Künstliche Bereitung des hydraulischen Kalks 875
Hydraulischer Mörtel aus fettem Kalk 876
Beton 877
Analyse der Kalksteine . . . 879
Verschiedene Mörtel . . . 880
Verfahren, um in den Laboratorien die einzelnen Theile der Apparate mit einander zu verbinden . . 881

Glas 883
Allgemeine Eigenschaften der einfachen und vielfachen Silikate . 883
Die verschiedenen Glasarten . . 887
I. Farbloses Glas 887
Böhmisches Glas 887
Französisches Glas . . . 890
Schmelzen des Glases . . . 890
Fabrikation des Glases . . . 892
Fabrikate der geschliffenen Gläser 898

	Seite
2. Bouteillenglas	899
Blasen der Bouteillen	899
3. Krystallglas	901
Fabrikation der Glasröhren	902
Fabrikation der optischen Gläser	902
Straß	904
Email	905
Unvollkommenheiten und Veränderungen beim Glase	905
Glastropfen und philosophische Fläschchen	906
Entglasung des Glases; Reaumürisches Porzellan	906
Veränderung des Glases an feuchter Luft	906
Bearbeitung des Glases vor der Glasbläserlampe	907
Gefärbte Gläser und Glasmalerei	912
Analyse des Glases	914
Thonwaaren	918
Allgemeine Bemerkungen über die Thonwaaren, Materialien zu ihrer Anfertigung	919
Thonwaaren, deren Masse nach dem Brennen fest wird	920
Hartes oder chinesisches Porzellan	920
Zusammensetzung der Porzellanmasse; ihre mechanische Bearbeitung	920
Das Formen der Gegenstände	923
1. Mit der Hand auf der Töpferscheibe	923
2. Durch Eindrücken der Masse in Formen	924
3. Durch das eigentliche Formen, das Gießen genannt	925
Das Verglühen des Porzellans	927
Das Aufbringen der Glasur	927
Porzellanöfen	929
Das Einsetzen der Gegenstände in die Kapseln	931
Das Einbringen in den Ofen	932
Leitung des Feuers	933
Weiches oder französisches Porzellan	933
Steingut oder Steinzeug	934
Thonwaaren, deren Masse nach dem Brennen poröse bleibt	935
Faiance	935
Gewöhnliche Töpferwaare, irdene Waare	937
Alkarazas	937
Gewöhnliche Mauersteine u. Dachziegel	838
Feuerfeste Steine für Oefen, Schmelztiegel	938
Färbung der Thonwaaren	939
Porzellanmalerei	939
Analyse der Thonwaaren	940

Druck von J. Draeger in Berlin, Adlerstr. 9.